

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1875 . Juli-Dez..

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer [ici](#) pour accéder aux tarifs et à la licence

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

***Berichte der deutschen
chemischen Gesellschaft***

Tome 2

1875

A. VIAFETTE

Cpmg

BERICHTE
DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT ZU BERLIN

8
1875
II



ACHTER JAHRGANG
1875
Juli bis Dezember

(Redakteur: H. WICHELHAUS)

(Nachdruck 1957)

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

**BERICHTE DER DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
ZU BERLIN**

Cpmg

BERICHTE
DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT ZU BERLIN



ACHTER JAHRGANG
1875
Juli bis Dezember

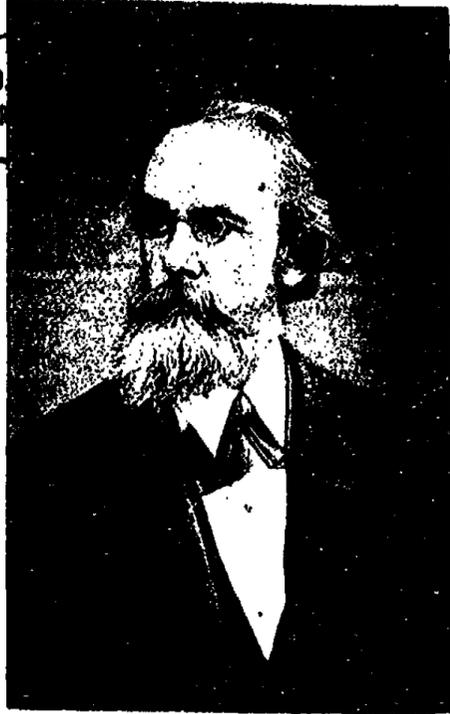
(Redakteur: H. WICHELHAUS)

(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.
Verlagnummer 5668



HEINRICH HLASIWETZ

geb. 7. April 1825
gest. 8. October 1875

Sitzung vom 12. Juli 1875.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.
Gewählt werden:

als einheimisches Mitglied:

Herr Carl Goldschmidt, Planufer 98;

als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. W. Held,

A. Braun,

B. Himmelsbach,

Fr. Wiegand,

Dr. Voigt, Director der Paraffin- und Mineralöl-Fabrik in
Gerstewitz bei Weissenfels.

R. B. Warder, Cincinnati, Ohio U. S. A.

} Universitäts-Laboratorium
in Freiburg,



Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

J. Goppelsröder: *Note sur quelques effets de l'osone et de la gelée.* Mulhouse 1875. (Vom Verf.)

E. Dollfus & J. Goppelsröder: *Etude pratique et théorique sur les Outremeres vert, bleu et violet.* Mulhouse 1875. (Von Hrn. Goppelsröder.)

Fr. Weber: *Die specifischen Wärmen der Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium.* Stuttgart 1874. (Vom Verf.)

Brylants: *Recherches sur les hydrocarbures de la formule Cⁿ Hⁿ⁻².* Thèse inaugurale. Louvain 1875. (Vom Verf.)

W. Spring: *Sur la dilatation, la chaleur spécifique des alliages fusibles et leurs rapports avec la loi de la capacité des atomes des corps simples et composés pour la chaleur.* (Abdruck aus: *Bulletin de l'Académie roy. de Belgique;* vom Verf.)

Der Naturforscher, 6. Heft, Juni. (Von der Verlagsbuchhandl.)

Repertorium der Naturwissenschaften, No. 6. (Von der Verlagsbuchhandl.)

Als Austausch:

J. Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 177, Heft 2 u. 3

Archiv der Pharmacie. Juni.

Chemisches Centralblatt. No. 26, 27.

Deutsche Industriezeitung. No. 26, 27.

Neues Repertorium für Pharmacie. Bd. XXIV, Heft 5.

Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Wien; Nov., Dec.

Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt. No. 9.

Verhandlungen des Vereins für Gewerbefleiß in Preussen; Sitzungsbericht v. 7. Juni

Zeitschrift für analytische Chemie. 14. Jahrg. Heft 2.

Centralblatt für Agriculturchemie. Heft 7. Juli.

Bulletin de la société chimique de Paris; t. XXIV, No. 1.

Moniteur scientifique Quenouville. Juillet.

Revue hebdomadaire de chimie, No. 19, 20

Revue scientifique, No. 62; 5^{ème} année No. 1, 2.
Bulletin de l'Académie roy. de Belgique, t. 89, No. 6.
American Chemist, No. 10, 11.
Gazzetta chimica Italiana, fasc. 5.
 Journal der russischen chemischen Gesellschaft. T. VII, No. 6.

Durch Kauf:

Dingler's polytechnisches Journal Bd. 216, Heft 6, 6.
Comptes rendus, No. 25, Tome LXXXI, No. 1.

Mittheilungen.

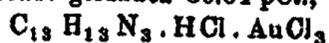
271. W. Weith und R. Ebert: Ueber die Constitution des Tetraphenylmelamins.

(Eingegangen am 28. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einem Jahre hat der Eine von uns gemeinschaftlich mit B. Schröder gezeigt¹⁾, dass die durch Einwirkung von Chlorcyan auf Anilin entstehende Base — früher als Melanilin bezeichnet — völlig identisch ist mit dem Diphenylguanidin, welches durch Entschwefeln des Diphenylsulfoharnstoffs bei Gegenwart von Ammoniak sich bildet. A. W. Hofmann hat bei Wiederholung dieser Versuche die Richtigkeit derselben bestätigt²⁾.

Da es immerbin nicht unmöglich erschien, dass unter veränderten Bedingungen sich ein isomeres Diphenylguanidin bilde, liessen wir bei sehr niedriger und bei höherer Temperatur Chlorcyan auf Anilin einwirken. Im ersteren Falle erhielten wir wieder gewöhnliches Diphenylguanidin, im letzteren eine harzige Masse.

Leitet man in Anilin, welches durch kaltes Wasser abgekühlt wird, einen Strom von Chlorcyan, so wird die Masse nach einiger Zeit dickflüssig, ohne sich wesentlich zu färben. Dieselbe wurde zur Entfernung des beigemengten Anilins mit verdünnter Natronlauge gekocht und der bleibende, feste Rückstand in warmer Salzsäure, in welcher er fast vollständig löslich ist, aufgenommen. Die darauf mit Natronlauge gefällte und aus wässrigem Weingeist umkrystallisirte Base hatte alle Eigenschaften des gewöhnlichen Diphenylguanidins. Ihr Schmelzpunkt lag genau bei 147°. Die salzsaure Lösung der Basis gab mit Goldchlorid das von Hofmann beschriebene Gold-doppelsalz, dessen Löslichkeit in Aether, Krystallisation daraus u. s. w. so charakteristisch ist. Auch der Goldgehalt des Salzes war mit der Theorie übereinstimmend: gefunden 36.04 pCt., die Formel



verlangt 35.72 pCt. Au.

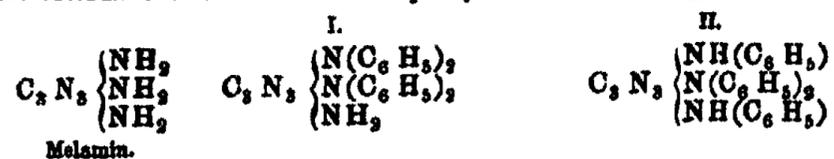
¹⁾ Diese Ber. VII, 987.

²⁾ Diese Ber. VII, 1787.

Beim Einleiten von Chlorcyan in Anilin, welches bis nahe zu seinem Siedepunkte erhitzt wurde, erhielten wir dagegen eine dunkelgefärbte Harzmasse, mit deren näherer Untersuchung wir beschäftigt waren, als die Abhandlung von A. W. Hofmann: „Ueber Tétraphenylmelamin“ erschien¹⁾, welche uns auf die Vermuthung führen musste, dass in unserem Reactionsprodukte die neuentdeckte Verbindung enthalten sei. Wir konnten in der That durch Behandeln mit siedendem Alkohol einen Körper isoliren, der alle Eigenschaften des Tetraphenylmelamins besass, welches wir übrigens des Vergleiches wegen auch nach dem von Hofmann beschriebenen Verfahren aus Diphenylguanidin darstellten.

Im Besitze einer gewissen Quantität von Tetraphenylmelamin, schien es uns nicht ohne Interesse, einige Versuche anzustellen, um die Constitution dieses Körpers aufzuklären.

Nimmt man an, dass sich derselbe vom Melamin (Cyanuryltri-amin) ableitet, so muss ihm eine der beiden Formeln I. oder II. zukommen, denn nach den heutigen Anschauungen über die Structur des Melamins sind nur zwei tetraphenylirte Derivate möglich:



Melamin.

Zwischen beiden Formeln kann die Zersetzung durch conc. Salzsäure bei höherer Temperatur entscheiden. Eine Verbindung nach I. constituirte, sollte — analog dem polymeren Diphenylcyanamid (Hexaphenylmelamin) — unter Aufnahme von 6 Mol. H₂O in Kohlensäure, Diphenylamin und Ammoniak zerfallen, während ein Körper, der nach Formel II. zusammengesetzt ist, durch dieselbe Reaction Kohlensäure, Diphenylamin, Ammoniak und Anilin liefern würde.

Unsere Versuche ergaben, dass bei der Zersetzung des Tetraphenylmelamins unter Wasseraufnahme allerdings Kohlensäure, Ammoniak und Anilin gebildet werden, dass aber dabei keine Spur von Diphenylamin entsteht. Dem Tetraphenylmelamin entspricht also keine der obigen Formeln. Es war übrigens *a priori* nicht sehr wahrscheinlich, dass bei der niedrigen Temperatur (170—180°), bei der sich das Tetraphenylmelamin bildet, eine Wanderung von Phenylgruppen statthabe, was nach obiger Formel der Fall sein müsste, da das Diphenylguanidin, aus welchem die Verbindung durch blosses Erhitzen entsteht, Stickstoffatome in Verbindung mit nur einer Phenylgruppe enthält.

Das zu unseren Versuchen dienende Tetraphenylmelamin war

¹⁾ Diese Ber. VII, 1736.

völlig rein, es hatte alle Eigenschaften, die Hofmann¹⁾ ihm zuschreibt. Den Schmelzpunkt fanden wir ebenfalls bei 217°. Das Chlorhydrat enthielt 7.58 pCt. Cl, die Formel $C_{27}H_{29}N_6 \cdot HCl$ verlangt 7.60 pCt. Im Platindoppelsalz fanden wir 15.28 pCt. Pt, der Formel $2(C_{27}H_{29}N_6 \cdot HCl) \cdot PtCl_4$ entsprechen 15.51 pCt. — Tetraphenylmelamin wurde mit einem grossen Ueberschuss von conc. Salzsäure 3—4 Stunden lang auf 280° erhitzt. Die Versuchsröhren öffneten sich unter Druck, das austretende Gas war leicht durch die gewöhnlichen Reactionen als Kohlensäure zu constatiren. Der dunkelgelb gefärbte Röhreninhalt wurde mit Wasser verdünnt und, zur Isolirung etwa vorhandenen Diphenylamins, mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten hinterliess die ätherische Lösung einen kaum merklichen Rückstand, der beim Uebergiessen mit Salz- und Salpetersäure durchaus keine Bläuung hervorbrachte, während die geringste Spur von Diphenylamin bekanntlich diese Säuremischung auf's Intensivste blau färbt²⁾. Die vom Aether getrennte saure Flüssigkeit lieferte bei der Destillation mit Natronlauge reichlich Ammoniak und Anilin. Wir leiteten die Dämpfe in Salzsäure und trennten die Chlorhydrate durch Alkohol.

Das aus dem Salmiak freigemachte Ammoniak wurde mit Hilfe der gebräuchlichen Reagentien (Kupfervitriol, Mercuronitrat, Nessler's Reagenz u. s. w.), sowie durch Einleiten in eine alkoholische Schwefelkohlenstofflösung und Nachweisung des dabei gebildeten Rhodammoniums erkannt. Ueberdies haben wir das aus dem Salmiak erhaltene Platinsalz analysirt (gefunden 44.14 pCt. Pt — Platinsalmiak verlangt 44.3 pCt.). Aus dem salzsauren Anilin schieden wir die Basis in gewohnter Weise ab, sie hatte den richtigen Siedepunkt 182° und zeigte gegen Chlorwasser, Kaliumdichromat, Chloroform und Aetzkali u. s. w. das charakteristische Verhalten. In ihrem Platindoppelsalze fanden wir 33.40 pCt. Pt, $2(C_6H_7N \cdot HCl) \cdot PtCl_4$ verlangt 33.05 pCt.

Während bei anderen, dem Tetraphenylamin verwandten Verbindungen sich neben der Spaltung durch Salzsäure die Zersetzung durch

¹⁾ Diese Ber. VII, 1788.

²⁾ Um dem Einwand zu begegnen, es könne bei den Versuchsbedingungen etwa entstandenes Diphenylamin sich mit dem entstandenen Salmiak unter Bildung von Anilin umgesetzt haben, erhitzen wir eine grössere Menge reines Diphenylamin, überschüssigen Salmiak (gleiche Gewichte) und conc. Salzsäure 5—6 Stunden lang im geschlossenen Rohre ebenfalls auf 280—285°. Durch Ausschütteln mit Aether u. s. w. konnte fast die ganze Menge des angewandten Diphenylamins unverändert wiedergewonnen werden. Die salzsaure Lösung, mit Natronlauge versetzt, gab bei erneutem Behandeln mit Aether und Verdunsten desselben einen äusserst geringen, festen Rückstand, der beim Zusammenbringen mit Chloroform und Kali eben noch den Isocyanürgeruch entwickelte (Spuren von Xenylamin?). dagegen mit Salzsäure und Chlorwasser durchaus nicht die Anilinreaction lieferte.

Kaliumhydrat vortheilhaft zur Feststellung der Constitution verwerthen lässt, ist diese Reaction hier nicht anwendbar, da die Einwirkung des Aetzkalis erst bei Temperaturen verläuft, bei denen bereits eine tiefergreifende Zersetzung der Verbindung selbst statt hat. Als wir Tetraphenylmelamin mit Kaliumhydrat destillirten, entwickelten sich Ströme von Ammoniak, während gleichzeitig Anilin und Diphenylamin übergingen. Die beiden letzteren Verbindungen wurden durch Behandeln mit wässriger Salzsäure und Schütteln mit Aether getrennt und durch die bekannten Reactionen nachgewiesen. Dieselben Produkte — Ammoniak, Anilin und Diphenylamin — erhielten wir, als wir Tetraphenylmelamin für sich der Destillation unterwarfen. Ausserdem entstanden dabei noch beträchtliche Mengen von Blausäure, die durch Condensation in Wasser und die Berlinerblaureaction erkannt wurde.

Dem Tetraphenylmelamin entsprechend verhält sich, wie zu erwarten, das Diphenylguanidin bei der Destillation, auch hier entstehen Ammoniak, Anilin, Diphenylamin und Blausäure. Diese Bildungsweise des Diphenylamins ist übrigens von Hofmann¹⁾ bereits vor längerer Zeit beobachtet worden.

Aus der Zersetzung des Tetraphenylmelamins durch Salzsäure geht hervor, dass in demselben ein Rest von $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ nicht ent-

halten ist und nur je eine Phenylgruppe mit vier Stickstoffatomen in Verbindung steht. Einen weiteren Beweis für diese Ansicht liefert das Verhalten des Tetraphenylmelamins gegen conc. Schwefelsäure. B. Schröder und der Eine von uns²⁾ haben vor einiger Zeit ge-

zeigt, dass die Diphenylaminderivate, welche den Rest $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{---N} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ enthalten, conc. Schwefelsäure beim Erhitzen intensiv violett färben. Tetraphenylmelamin löst sich dagegen in heisser Schwefelsäure mit schwach gelblicher Färbung, die Flüssigkeit entwickelt bei stärkerem Erhitzen Kohlensäure und enthält dann Sulfanilsäure, während keine Spur von Sulfosäuren des Diphenylamins sich darin nachweisen lässt.

Die saure, mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde durch Kochen mit Bariumcarbonat neutralisirt, die filtrirte, kalte Lösung mit Kaliumchlorat, dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt: es trat durchaus keine Färbung ein, während die geringsten Mengen von Bariumsalz der Diphenylaminsulfosäuren unter denselben Bedingungen bekanntlich intensiv violette Lösungen erzeugen.

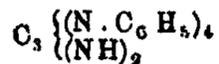
Das Bariumsalz der Sulfanilsäure wurde durch Eindampfen in

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm.

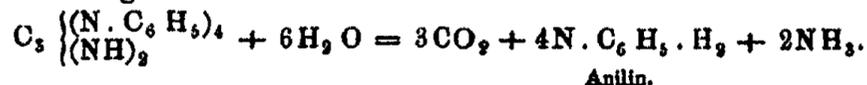
²⁾ Diese Ber. VIII, 296.

Form farbloser Prismen erhalten, die, bei 160° getrocknet, 28.20 pCt. Ba enthalten, während sich 28.48 pCt. berechnen. Die aus dem Salze abgeschiedene Säure hatte alle Eigenschaften der Sulfanilsäure.

Diese Zersetzungsverhältnisse werden wohl am richtigsten so interpretirt, dass man das Tetraphenylmelamin nicht als Derivat des verdreifachten Cyanamids $[(CN)(NH_2)]_3$, sondern des Carbodiimids $[C \begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix}]_3$ auffasst. Seine Constitution würde dann durch die Formel:

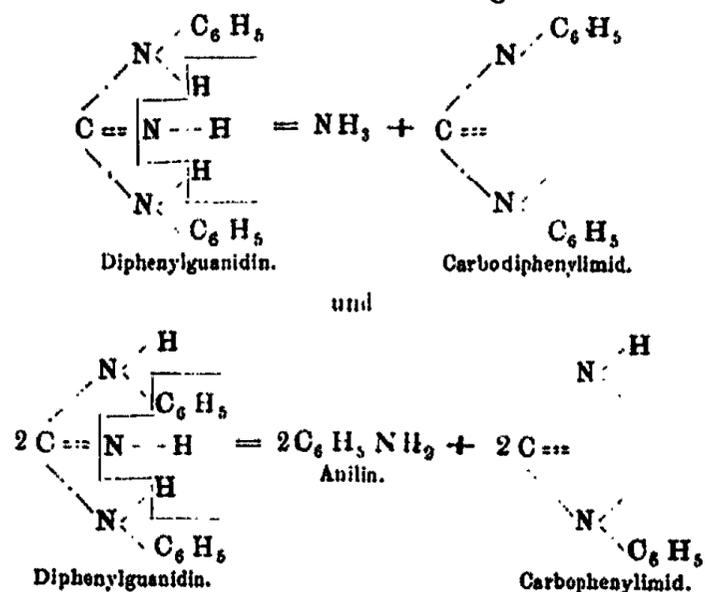


dargestellt und die Spaltung unter Wasseraufnahme entspräche der Gleichung:



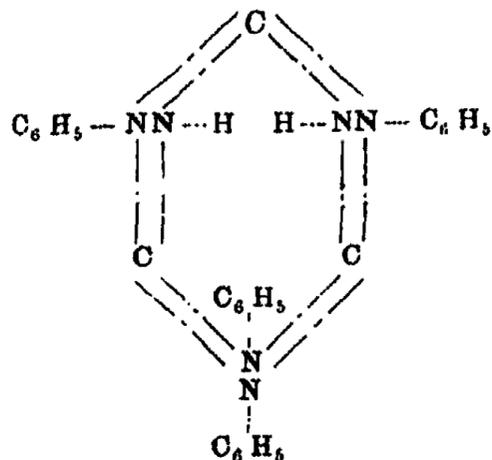
Unter Annahme der vorgeschlagenen Structurformel würde sich auch die Bildung des Tetraphenylmelamins (oder Tetraphenyltricarbodiimids) in einfacher Weise erklären. Das Diphenylguanidin würde sich beim Erhitzen analog dem α -Triphenylguanidin verhalten, von dem der Eine¹⁾ von uns nachgewiesen hat, dass es bei der Destillation in Anilin und Carbodiphenylimid zerfällt.

Die Dissociation des Diphenylguanidins würde nach zwei Richtungen, unter Ammoniakaustritt einerseits, unter Anilinbildung andererseits erfolgen; und die gleichzeitig auftretenden mono- und diphenylirten Carbodiimide würden sich im Entstehungszustande vereinigen:



¹⁾ Diese Ber. VII, 1807.

Das Tetraphenyltricarbodiimid (Tetraphenylmelamin) würde dann z. B. nach folgender Formel constituirt sein:



Zürich 11. Juni 1875.

272. R. Ebert und V. Merz: Vorläufige Mittheilung.
(Eingegangen am 30. Juni.)

A. Baltzer und V. Merz¹⁾ fanden, dass die Destillation von rohem Dikalium-Disulfonaphtalat und Cyankalium zwei isomere Dicyannaphtaline liefert.

Wir haben diese Arbeit aufgenommen und zunächst die isomeren Disulfosäuren in Form ihrer Chloride $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$ getrennt. Das weniger lösliche Sulfochlorid krystallisirt in kleinen, farblosen Prismen, das andere Chlorid bildet schöne, farblose Tafeln, das erstere schmilzt bei 227° , das letztere bei 159° . Die Trennung der isomeren Körper gelingt leicht, da ihr Mengenverhältniss, wenn man verschiedene Krystallisationsfractionen des rohen Kaliumsalzes vornimmt, auch ganz verschieden ausfällt.

Wir beabsichtigen die Derivate der isomeren Naphtalindisulfosäuren einzeln zu untersuchen und werden ferner Versuche vornehmen, um die höheren Hydroxyderivate und Carbonsäuren des Naphtalins aus den halogenirten Sulfosäuren darzustellen.

Noch sei hier bemerkt, dass von anderer Seite her auch die isomeren Monocyannaphtaline und Naphtoesäuren in Arbeit genommen worden sind, vorzüglich in der Absicht einer genauen Paralleluntersuchung, wo diese eben noch fehlt.

¹⁾ Zeitschrift für Chem. 1869, 614.

273. V. Merz und K. Schelnberger: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Die Versuche, um die typisch halogenirten und sonst nicht weiter substituirtten Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe in doppelte Umsetzung zu ziehen, haben im Ganzen nur wenig Erfolg gehabt. Dieser hängt sehr von der Temperatur ab.

Geht nämlich dampfförmiges Chlorbenzol, Brombenzol oder Bromnaphthalin über stark erhitztes, gelbes Blutlaugensalz¹⁾, so entstehen Benzonitril und Naphtonitril in ganz merklicher Menge; die Nitrile liessen sich durch fractionirte Destillation leicht isoliren und gaben bei der Verseifung Benzoesäure resp. α -Naphtoesäure. — Beim Erhitzen von Brombenzol und Blutlaugensalz im geschlossenen Glasrohr auf circa 400° wurde ebenfalls Benzonitril erhalten.

Wir behalten uns vor, die hier angedeuteten Reaktionsverhältnisse weiter zu verfolgen und werden inclusive versuchen, analog wie die Nitrile, so auch andere Derivate der aromatischen halogenirten Kohlenwasserstoffe darzustellen.

Universitätslaboratorium Zürich, Juni 1875.

274. F. Tieftrunk: Ueber gasdichten Stoff.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die technologische Literatur weist eine ausserordentliche Fülle von Vorschlägen nach, wasserdichte Stoffe herzustellen; vielfach wird dabei allerdings mehr beiläufig erwähnt, dass dies oder jenes Mittel ein imprägnirtes Gewebe gleichfalls gasdicht mache. Man meint dabei wohl gemeiniglich atmosphärische Luft, wohl kaum aber Steinkohlenleuchtgas, dem stets Dämpfe von Ammoniumcarbonat, wie namentlich Dämpfe flüssiger Kohlenwasserstoffe beigemischt sind, die sich erst bei grösserer Kälte auszuschcheiden pflegen, wesentlich mitbedingend für das Leuchtvermögen sind und in Dampfform, wie tropfbar flüssig, ausserordentlich auflösende Kraft gegen viele Substanzen aufweisen.

Rubricirt man die Arten besagter Vorschläge des Wasserdichtmachens nach Grothe:

1) In die Methoden, welche sich einer Kautschukauflösung bedienen; erfahrungsgemäss lösen die erwähnten Kohlenwasserstoffe zwar nicht den Kautschuk, aber sie schwellen ihn auf, verleihen ihm eine klebrige Beschaffenheit und lockern so offenbar die Cohärenz der

¹⁾ Siehe d. Ber. VII, 1531.

kleinsten Theilchen, was bei nothwendig aufeinanderfolgender Bewegung gleichbedeutend mit Undichtheit für Leuchtgas ist.

2) Das Ueberziehen mit Lacken und Firnissen oder mit Metallverbindungen trocknender Oele, sowie mit harzsaurer Thonerde oder Gemischen von Harz, Pech und Gummi mit Petroleum oder Leinöl; auch diese Mittel schaffen nicht lange ein gegen Leuchtgas dichtes Material, da die Kohlenwasserstoffdämpfe wie Ammoniumcarbonat gleichfalls lösend einwirken würden.

3) Die Vorschläge, durch einfache Metallsalzlösungen, die auf den Faserstoff verändernd einwirken sollen, oder aber durch Tränken mit Theer, Wachs, Paraffin und Stearin haben aus ähnlichen Gründen keinen Werth bei Anwendung für Leuchtgas.

4) Das Niederschlagen von Thonerde in Geweben durch Verdunstenlassen von Aluminiumacetat schafft ebenso wenig eine gasdichte Membran, hätte aber als einer von mehreren Componenten die lobenswerthe Eigenschaft, dem Gewebe grosse Geschmeidigkeit zu erhalten.

5) Man ist durch aufeinanderfolgende Manipulationen im Stande gerbsauren Leim in Geweben niederzuschlagen, oder man erzeugt durch Einlegen baumwollener Stoffe in gerbsäurehaltige Bäder, namentlich in Frankreich eine Art Leder, welches z. B. eine Verwendung zu Bälgen trockener Gaszähler nicht ausschliesst. Das einzige Mittel, welches das bisher hierzu verwendete Leder ersetzte war Fischblase, die jedoch auch nur eine Zeit lang in ihren Falten völlige Geschmeidigkeit behielt und von Zeit zu Zeit mit Glycerin getränkt werden musste. All diesen Vorschlägen gegenüber verdient eines wasser- und namentlich auch leuchtgasdichten Gewebes Erwähnung gethan zu werden, welches vom Ingenieur Schülke in Firma S. Elster in Berlin hergestellt und seit einem halben Jahre namentlich zur Herstellung von Bälgen für trockene Gaszähler mit bestem Erfolg angewendet wird. Der Genannte imprägnirt Gewebe verschiedenster Qualität und schlägt in ihren Zwischenräumen ein Material nieder, das bei grosser Elasticität die nothwendige Festigkeit besitzt und durch die lösenden Bestandtheile des Leuchtgases weder klebrig wird, noch die Dichtigkeit, sowie Elasticität verliert. Legt man dieses Präparat drei Tage in Kohlenwasserstoffe, die bei -20° C. dem Leuchtgase entzogen sind, und erwärmt constant bis 40° C., so erkennt man nach dieser Zeit, dass weder die Elasticität eingebüsst, noch die Gasdichtigkeit aufgehoben ist. Dasselbe ergibt sich beim Digeriren mit Ammoniumcarbonatlösung, sowie mit Schwefelkohlenstoff. Da solcher Stoff nicht beschränkt wie Fischblase in allen Längen- und Breiten dimensionen sich herstellen lässt, so ist nicht zu zweifeln, dass er in der Technik die mannigfachste Anwendung finden wird, wo bisher sich ein fühlbarer Mangel an einem guten, gasdichten Stoff bemerkbar machte.

Daraus hergestellte Bälge für trockene Gaszähler sind mit absichtlichen Unterbrechungen während des verflossenen Winters ein halbes Jahr in Thätigkeit gewesen, ohne dass sich bis jetzt ein Uebelstand daran bemerkbar gemacht hat.

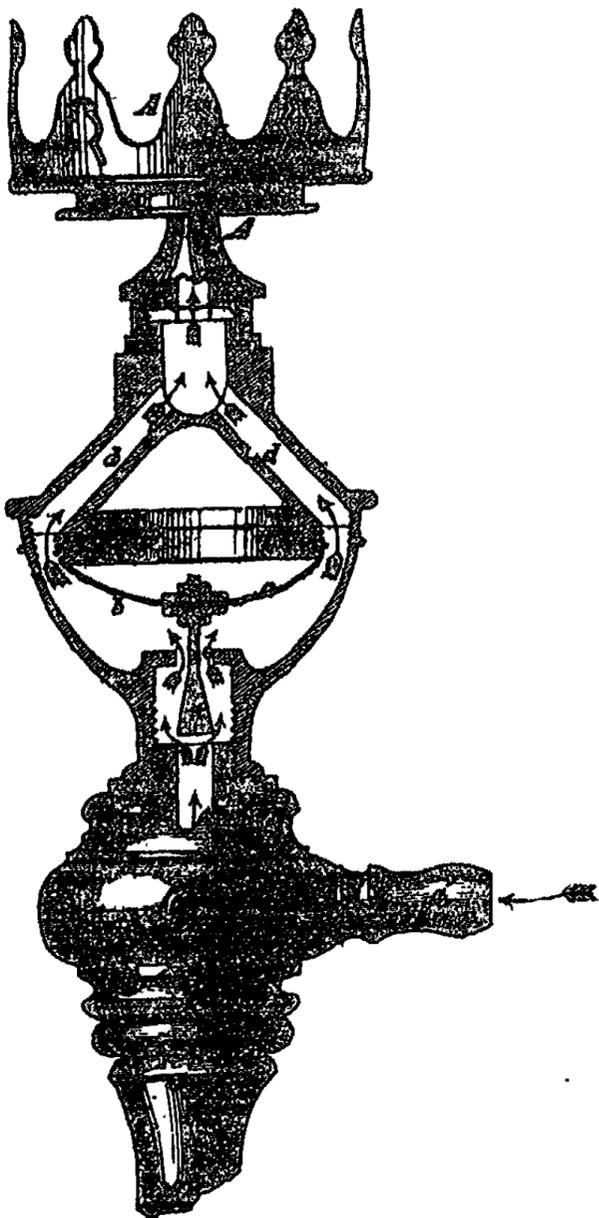
Eine zweite Verwendung des gasdichten Gewebes beruht in der Herstellung ausgezeichnet wirkender Membrauregulatoren, Apparate, die dazu dienen, für die Gasrohrleitung einzelner Häuser, Etagen oder für einzelne Flammen den Druck des Gases constant zu halten, wenn derselbe vor dem Regulator sich verändert. Man wendet für solche Zwecke zumeist noch nasse Regulatoren an, d. h. mit einer Sperrflüssigkeit gefüllte cylindrische Behälter, in denen eine schwimmende Glocke sich hebt und senkt, je nach dem Zutritt oder Abfluss des darunter gelangenden Gases, und welche so die Regulirung bewirkt. Die mannigfachen Unbequemlichkeiten solcher Apparate führten zur Construction trockener Regulatoren, woselbst Fischblase die Regulirung vermittelte, die aber wegen den bekannten Uebelständen letzterer erst mit Einführung besagter sehr elastischer Membran allgemeinere Verwendung erhalten.

Fig. 1 zeigt einen solchen Apparat, wie er zur Regulirung der Flamme eines Argandbrenners *A* dient. Das bei *a* eintretende Gas gelangt in den durch die Membran *c* nach oben geschlossenen Raum *b* und strömt durch die Canäle *dd* zum Consum. Im Centrum der Membran ist gasdicht der Stab *e* eingelassen, an dem unten der Conus *f* sitzt. Erhält das einströmende Gas einen höheren Druck, so hebt sich die Membran *c*, mit ihr der Kegel *f*, verschliesst also den Zutritt zu *o*; durch den Verbrauch oberhalb *d* nimmt der Druck in *b* wieder ab, damit senkt sich die Membran, öffnet bei *f* und lässt wieder Gas ein. Diese Zustände wiederholen sich in sehr kleinen Zeitintervallen und bewirken dadurch ein so sicheres Reguliren der Flamme, dass nach des Verf. Beobachtungen der gezeichnete Argandbrenner constant 150 Liter Gas pro Stunde consumirte, der Druck des Gases mochte 30 Millimeter oder 54 Millimeter Wassersäule betragen. Erhelichen besondere Untersuchungen für grössere Gasquantitäten einen constant innezuhaltenden Druck, so wendet man grössere Apparate auf gleichem Princip beruhend an, deren Regulirstange *e* sich oberhalb der Membran *c* fortsetzt und hier an einen horizontal saubere drehbaren Hebel anstösst, auf dem ein hin- und herschiebbares Gewicht den erforderlichen Druck auf einen halben Millimeter Wassersäule genau und absolut constant angiebt¹⁾.

Diese Facta brachten mich auf den Gedanken, ob solche Volumregulatoren sich nicht auch zur Constanthaltung der Temperaturen bei Luft- und Oelbädern verwenden lassen würden. Fig. 1 wurde nach

¹⁾ Siehe Tieftrunk, Gasbeleuchtung S. 78.

Fig. 1.



Wegnahme von *A* vor einen Bunsen-Brenner in die Gasleitung mittelst Schläuchen eingeschaltet, ein Luftbad geheizt und die Temperaturschwankungen bei Eintritt der öffentlichen Beleuchtung, wo der Druck des Gases in dem betreffenden Gaswerk von 30 Mm. sich auf 54 Mm. Wassersäule erhebt, beobachtet. Die Schwankungen der Temperatur

des Luftbades betragen in maximo 1.0° C., ein Resultat, wie es in den meisten Fällen genügen und geeignet sein wird, diesem Regulator einer Platz neben den üblichen, oft diffiilen und zerbrechlichen Thermoregulatoren einzuräumen¹⁾.

275. A. Michaelis und Fr. Graeff: Ueber aromatische Phosphorverbindungen.

(Zehnte Mittheilung.)

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)
(Eingegangen am 5. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ueber die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl.

Die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl wurde bereits von E. Dreher und R. Otto²⁾ gleich nach der Entdeckung des Quecksilberdiphenyls studirt, in der Hoffnung, dass sich so Triphenylphosphin bilden werde. Dreher und Otto erhitzen dazu Quecksilberdiphenyl und Phosphorchlorür im zugeschmolzenen Rohr auf 180° und constatirten auch die Bildung von Quecksilbermonophenylchlorid, ohne jedoch ein Phenylderivat des Phosphors, das sich hierbei offenbar gebildet haben musste, isoliren zu können. Später wiederholte F. Schwarze³⁾ die Versuche von Dreher und Otto ohne jedoch ein anderes Resultat zu erhalten. Schwarze liess einen Ueberschuss von Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl einwirken, konnte aber nach dem Abdestilliren des überschüssigen Phosphorchlorürs, in welchem er das gebildete Triphenylphosphin gelöst vermuthete, nur einen Rückstand erhalten, welcher Spuren von Krystallisation zeigte, der sich aber seiner geringen Menge wegen nicht untersuchen liess. Er constatirte ebenfalls die Bildung von Quecksilbermonophenylchlorid.

Nach diesen negativen Resultaten schien es uns zur endgültigen Entscheidung der Frage vor allem nöthig in sehr grossem Massstabe zu arbeiten. Wir stellten uns zunächst eine grössere Menge von Quecksilberdiphenyl dar. Das dazu nöthige Brombenzol erhielten wir durch Einwirkung von Brom auf Benzol bei Gegenwart von Jod. Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Benzol und bei nur gelindem Erhitzen am Rückflusskühler erhält man so in wenigen Tagen reines bei 154° siedendes Monobrombenzol und nur sehr wenig Dibrom-

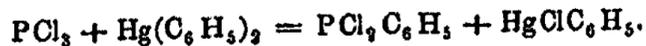
¹⁾ Die Firma J. Schöber, Berlin, Adalbertstr. 35. erklärt sich bereit, obige Regulatoren anzufertigen.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 180.

³⁾ Journal für Chem. (2) 10, 222

benzol. 2½ Kg. Brom ergaben so 2000 Gr. Monobrombenzol. Letzteres wurde dann nach der Methode von Dreher und Otto in Portionen von 250 Gr. unter Anwendung von 6 Kg. 1 bis 0.8 procentigem Natriumamalgam in Quecksilberdiphenyl übergeführt. Die Ausbeute bleibt übrigens weit hinter der theoretischen zurück; wir erhielten von 2000 Gr. Brombenzol nur 616 Gr. Quecksilberdiphenyl.

Dreher und Otto sowohl als Schwarze hatten angenommen, dass sich auch bei Anwendung von überschüssigem Phosphorchlorür Triphenylphosphin bilden werde. Dies erschien uns aber bei der grossen Beständigkeit des Quecksilberdiphenyls durchaus unwahrscheinlich, wir vermutheten vielmehr, dass sich so Phosphenylchlorid bilden werde. Schon ein vorläufiger Versuch bestätigte dies durchaus. 10 Gr. Quecksilberdiphenyl wurden mit 84 Gr. reinem bei 76 bis 78° siedenden Phosphorchlorür im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohres wurde die Flüssigkeit von dem reichlich gebildeten Quecksilbermonophenylchlorid abgegossen und der fractionirten Destillation unterworfen. Nachdem das überschüssige Phosphorchlorür übergegangen war, stieg das Thermometer sehr schnell und es destillirte zwischen 216 und 220° etwas einer noch trüben Flüssigkeit über, welche durch nochmalige Destillation vollständig farblos erhalten wurde. Schon die kleine Menge der so erhaltenen Flüssigkeit musste es ihren charakteristischen Eigenschaften zufolge für jeden, der einmal mit Phosphenylchlorid gearbeitet, zur Gewissheit machen, dass sich hier Phosphenylchlorid gebildet habe. Zum sicheren Nachweis wiederholten wir den Versuch mit 30 Gr. Quecksilberdiphenyl und erhielten so etwa 5 Gr. reines, bei 220° siedendes Phosphenylchlorid. 0.2245 Gr. Substanz gaben 0.3562 Gr. Chlorsilber, entsprechend 39.20 pCt. Chlor, während Phosphenylchlorid 39.6 pCt. Chlor verlangt. Aus einem Theil des Phosphenylchlorids wurde zur weiteren Bestätigung Phosphenyltetrachlorid dargestellt und hieraus bei 158° schmelzende Phosphenylsäure erhalten. Danach geht also die Umsetzung zwischen Phosphorchlorür und Quecksilberdiphenyl bei einem Ueberschuss des ersteren nach der Gleichung vor sich:



Danach haben also Dreher und Otto ohne ihr Wissen schon lange vor der Darstellung des Phosphenylchlorids durch den einen von uns Phosphenylchlorid unter Händen gehabt. Uebrigens ist diese Einwirkung als Darstellungsmethode für Phosphenylchlorid nicht zu empfehlen, da die Ausbeute eine sehr geringe und die Darstellung des Quecksilberdiphenyls umständlich ist. Vermittelst des Phosphenylapparates kann man dagegen aus Benzol und Phosphorchlorür durchschnittlich täglich 100 Gr. Phosphenylchlorid, also in 10 Tagen ein Kg. darstellen.

Auch die Entdeckung des Phosphordiphenylchlorids, des Triphenylphosphins, sowie die des Phosphornaphthylchlorids dürfte nun nicht lange mehr auf sich warten lassen. Die Einwirkung von Phosphenylchlorid auf Quecksilberdiphenyl ist schon begonnen und verspricht interessante Resultate. Das Quecksilberdiphenyl giebt übrigens auch hier nur ein Phenyl ab.

Karlsruhe, den 3. Juli 1875.

276. F. Beilstein: Ueber Dichlorbenzoësäure.

(Eingegangen am 5. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Claus und Pfeifer erhielten beim Behandeln von Benzoësäure mit Salzsäure und chloresurem Kali eine andere Dichlorbenzoësäure, als Kuhlberg und ich bei der Einwirkung von Chlorkalklösung auf Benzoësäure. Ich habe deshalb die Versuche von Claus und Pfeifer wiederholt und mich überzeugt, dass hierbei, neben der von ihnen beschriebenen, bei 150° schmelzenden Säure, die ich β -Säure nennen will, auch gewöhnliche (α -)Dichlorbenzoësäure (Schmelzpunkt 201°) entsteht. Es ist daher wahrscheinlich, dass auch bei der Einwirkung von Chlorkalk beide Säuren entstehen. Wir untersuchten damals nur die leichter rein zu erhaltenden, schwer löslichen Salze, und konnten daher wohl die β -Dichlorbenzoësäure übersehen.

Das nach Claus und Pfeifer erhaltene Säuregemisch band ich an Baryt und kochte die Barytsalze wiederholt mit Alkohol aus, wobei aber die Flüssigkeit immer erst nach dem Erkalten abfiltrirt wurde. Hierdurch wurde das so leicht lösliche β -Salz entfernt. Der Rückstand, einige Male aus Wasser krystallisirt, erwies sich als gewöhnliches α -Salz: $(C_7H_3Cl_2O_2)_2Ba + 4H_2O$. Das Kalksalz $(C_7H_3Cl_2O_2)_2Ca + 3H_2O$ krystallisirt in Nadeln. Die freie Säure schmolz bei 201°. Es war also gewöhnliche α -Dichlorbenzoësäure.

Aus dem in Alkohol leicht löslichen Barytsalz wurde die Säure abgeschieden und letztere wiederholt mit Wasser ausgekocht und immer erst nach dem Erkalten filtrirt, bis die Säure bei etwa 140° schmolz. Dann wurde sie an Baryt gebunden und das Barytsalz mehrere Male aus Alkohol krystallisirt. Ich hatte nun reines β -Salz, vollkommen identisch mit dem von mir durch Chloriren der Chlorbenzoësäure erhaltenen Barytsalz $(C_7H_3Cl_2O_2)_2Ba + 3H_2O$. 100 Theile Wasser lösen bei 14.9° 2.52 Theile wasserfreies Salz. Für mein β -Salz fand ich früher bei 14.4° 2.51 Theile.

Kalksalz $(C_7H_3Cl_2O_2)_2Ca + 2H_2O$, Nadeln.

Das schön krystallisirte Amid schmolz bei 155° und die freie Säure constant bei 149—150°. Die Identität derselben mit Dichlorbenzoësäure unterliegt daher keinem Zweifel.

In einem Punkte weichen nur meine Beobachtungen von denen von Claus und Pfeifer u. J. Letztere fanden den Schmelzpunkt bei 156°, während der höchste von mir beobachtete Schmelzpunkt 150° war. Wahrscheinlich beruht die Differenz in der Verschiedenheit der Thermometer. Doch muss ich bemerken, dass nach dem Verfahren von Claus und Pfeifer die β -Säure nur nach sehr umständlichen Trennungen rein erhalten wird. Die Gewinnung derselben aus *o*-Chlorbenzoësäure ist viel glatter.

Bis jetzt ist durch Chloriren der Benzoësäure nur die (gewöhnliche) Metachlorbenzoësäure erhalten worden, und demnach wäre die β -Dichlorbenzoësäure eine Metaortho-chlorbenzoësäure. Aber es kann auch die Bildung von *o*-Chlorbenzoësäure, beim Chloriren der Benzoësäure, übersehen worden sein, und dann ist die Constitution der β -Säure noch zu erforschen. Bei der ansehnlichen Menge von β -Dichlorbenzoësäure, die man aus Benzoësäure erhält, dürfte aber doch die erstere Auffassung am wahrscheinlichsten sein.

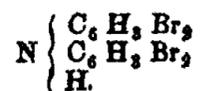
St. Petersburg, Juni 1875.

277. R. Gnehm: Ueber Derivate des Diphenylamins.

(Eingegangen am 7. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Brom und Diphenylamin.

Hofmann¹⁾ erhielt durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Diphenylamin mit Brom einen gelblichen Niederschlag, der sich in heissem Alkohol ziemlich leicht löst und daraus in schönen Nadeln krystallisirt. Er giebt ihm die Formel:



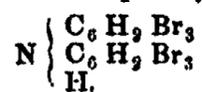
Tetrabromdiphenylamin.

Durch Wiederholung des genannten Versuchs wurde ein Körper erhalten, welcher die von Hofmann aufgestellte Formel besitzt.

Das Tetrabromdiphenylamin krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Nadeln oder Prismen, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, selbst in heissem Alkohol, leicht löslich dagegen in Benzol. Schmilzt bei 182°.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm, 182, pag. 160.

Hexabromdiphenylamin



Bei einem Versuche Diphenylamin in Eisessig gelöst mit Brom zu behandeln, wurde neben dem bereits beschriebenen Tetrabromdiphenylamin in grösserer Menge ein Körper erhalten, der einen höhern Schmelzpunkt besitzt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol wurde er gereinigt.

Schmilzt bei 218°; ist in Wasser unlöslich, beinah unlöslich in Alkohol, löslich in Benzol, aus welchem Lösungsmittel er leicht in farblosen Prismen krystallisirt zu erhalten ist.

Brom und Methyldiphenylamin.

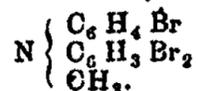
Trägt man in eine Eisessiglösung von Methyldiphenylamin Brom ein, so erwärmt sich das Gemisch von selbst ziemlich bedeutend, es entweicht Bromwasserstoff und nachdem man eine gewisse Quantität Brom eingetragen hat, erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Die Krystalle werden auf einem Filter gesammelt und von der Mutterlange durch Pressen befreit.

Wird die Krystallmasse mit Alkohol in der Siedhitze behandelt, so erhält man 3 Produkte, die sehr leicht durch verschiedene Löslichkeitsverhältnisse zu trennen sind.

Ein Theil löst sich in kochendem Alkohol ziemlich leicht; ein zweiter Theil braucht bedeutend mehr Alkohol zur Lösung und der dritte Theil ist selbst in ziemlich viel Alkohol nur wenig löslich.

Durch diese Behandlung sind drei verschiedene Verbindungen zu erhalten.

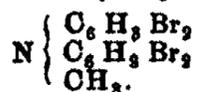
Tribrommethyldiphenylamin



Diese Verbindung ist im ersten alkoholischen Auszug enthalten und krystallisirt daraus in farblosen, durchsichtigen Nadeln. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird sie rein erhalten.

Schmilzt bei 98°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Tetrabrommethyldiphenylamin



Die nach einmaligem Behandeln mit Alkohol zurückbleibende Masse wird wiederholt mit mehr Alkohol ausgekocht. Aus den alko-

holischen Auszügen krystallisiren beim Erkalten farblose Nadeln oder Prismen, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol, oder besser Benzol rein erhalten werden.

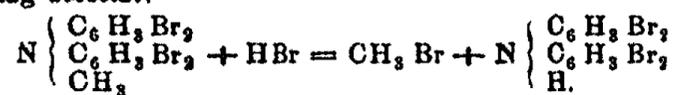
Diese Verbindung schmilzt bei 129° , ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol.

Nachdem obige beiden Verbindungen der Reaktionsmasse mit Alkohol entzogen worden sind, bleibt noch ein Rückstand, der sich in heissem Benzol ziemlich leicht löst und beim Erkalten der Lösung in durchsichtigen, farblosen Nadeln krystallisiert.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol wird er rein erhalten. Schmilzt bei 182° , ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol.

Es ist dieser Körper, wie übrigens auch die Analyse, sowie Verhalten gegen Acetylchlorid und Natriumamalgam (s. unten) erwies, mit dem beschriebenen Tetrabromdiphenylamin identisch.

Das Tetrabrommethyldiphenylamin wird somit im Sinne folgender Gleichung zersetzt:



Die Reaction, welche durch diese Gleichung ausgesprochen wird, war allerdings nicht zu realisiren. Weder Bromwasserstoff, noch Chlorwasserstoff wirken im angedeuteten Sinne, wenigstens unter den bei meinen Versuchen gewählten Bedingungen. Es ist jedoch damit nicht ausgeschlossen, dass Bromwasserstoff unter denjenigen Umständen, welche bei der Reaction von Brom auf Methyldiphenylamin geboten werden, doch der Gleichung entsprechend reagirt.

Auf andere Weise ist die Ueberführung der Methyldiphenylaminbromüre in Diphenylaminbromüre leicht auszuführen.

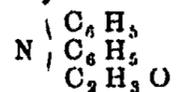
Löst man dieselben nämlich in Eisessig und erwärmt unter Zugabe von Brom am Rückflusskühler, so geht die Einwirkung vor sich.

Je nach den Verhältnissen, unter denen man arbeitet, kann Tribrommethyldiphenylamin oder Tetrabrommethyldiphenylamin in Tetrabromdiphenylamin, als auch in Hexabromdiphenylamin übergeführt werden.

Um die Elimination der Methylgruppe zu beweisen, wurden einige Versuche vorgenommen, welche diese Reaction unzweifelhaft feststellen.

Verhalten der Bromverbindungen gegen Acetylchlorid.

Merz und Weith haben durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Diphenylamin Acetyldiphenylamin:



dargestellt. Aus Methyldiphenylamin ist eine analoge Verbindung bis jetzt nicht erhalten worden. Wie auch die Versuche varirt wurden, nie konnte eine wesentliche Veränderung des Methyldiphenylamins constatirt werden.

Wie Diphenylamin und Methyldiphenylamin sich verschieden gegen Chloracetyl verhalten, so ist auch anzunehmen, dass die entsprechenden Bromverbindungen ein abweichendes Resultat ergeben würden.

Sind die beiden Verbindungen (vom Schmelzpunkt 182° , die eine durch Bromiren des Diphenylamins, die andere aus Methyldiphenylamin entstanden) verschieden, so werden sie sich auch verschieden gegen Acetylchlorid verhalten, d. h. die vom Methyldiphenylamin derivirende Verbindung wird kein Acetylderivat liefern, wenn sie die CH_3 -Gruppe noch enthält.

Die beiden Körper wurden mit Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 110° erhitzt; aus beiden bildete sich das bei 157° bis 158° schmelzende Acetyltetrabromdiphenylamin. Also enthält diese fragliche Verbindung die CH_3 -Gruppe nicht mehr.

Die Methyldiphenylaminbromüre wurden ebenfalls mit Chloracetyl behandelt und hier war eine Acetylverbindung wirklich nicht herzustellen.

Einwirkung von Natriumamalgam auf die Bromverbindungen.

Zunächst wurde das Verhalten von Methyldiphenylamin gegen nascirenden Wasserstoff geprüft.

Eine alkoholische Lösung von Methyldiphenylamin wurde mit Natriumamalgam am Rückflusskühler erwärmt. Trotz fortgesetzter Einwirkung war eine Veränderung des Methyldiphenylamins nicht zu constatiren.

Nach diesem Versuche wurden die verschiedenen Bromverbindungen einer analogen Operation unterworfen. Es wurde die jeweils zu prüfende Bromverbindung mit Alkohol und Natriumamalgam versetzt und das Gemisch am Rückflusskühler erwärmt. Gewöhnlich zeigte sich bald (nach 1—2 Stunden), dass eine Reaction eingetreten, indem in der Flüssigkeit Brom nachzuweisen war. Um ein möglichst vollständiges Entbromen auszuführen, wurde die Einwirkung 6—8 Stunden (je nach der angewandten Menge der Verbindung noch etwas länger) fortgesetzt, die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure neutralisirt, das Abgeschiedene in Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung zur Verdunstung sich selbst überlassen. Dabei ergaben sich folgende Resultate.

Tribrommethyldiphenylamin vom Schmelzpunkt 98° hinterliess eine ölige Flüssigkeit, welche nicht krystallisirte und welche mit Salpetersäure die rothviolette Farbenreaction zeigte, wie sie vom Methyldiphenylamin beschrieben ist.

Das bei 129° schmelzende Tetrabrommethyldiphenylamin lieferte in ähnlicher Weise Methyldiphenylamin.

Tetrabromdiphenylamin (182° f.) aus Methyldiphenylamin dargestellt, gab nach dem Verdunsten des Alkohols eine krystallisierte Masse, welche durch Sublimation gereinigt wurde und deren Schmelzpunkt nahe bei 54° lag. Die Krystalle zeigten mit Salzsäure und Salpetersäure versetzt die prachtvoll blaue Färbung, welche für das Diphenylamin charakteristisch ist.

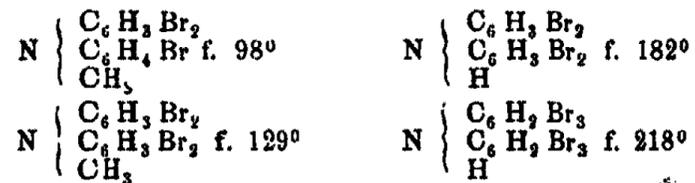
Das aus Diphenylamin erhaltene Tetrabromdiphenylamin (f. 182°) gab ganz dieselben Resultate, wie sie der vorigen Verbindung zukommen.

Hexabromdiphenylamin (f. 218°) lieferte Diphenylamin.

Auf diese Versuche hin, welche constatiren, dass die Entbromung durch nascenten Wasserstoff vollständig gelingt, darf mit Bestimmtheit geschlossen werden: überall wo Diphenylamin regenerirt wurde liegen Diphenylaminderivate vor, wo aber Methyldiphenylamin entstanden ist, haben wir es mit Methyldiphenylaminderivaten zu thun.

Sehen wir somit von allen früheren Belegen ab, so können wir auf diese letzten Versuche hin mit aller Bestimmtheit die Zusammensetzung der beschriebenen Bromverbindungen festsetzen.

Wir haben 2 Methyldiphenylaminderivate und 2 Diphenylaminderivate:



Ob die Vertheilung der Bromatome im Molekül bei obiger Darlegung die richtige ist, muss einstweilen dahin gestellt bleiben, Beweise dafür können kaum geliefert werden; immerhin erscheint aber eine symmetrische Gruppierung die wahrscheinlichste.

Einwirkung von Salpetersäure auf die Bromsubstitutionsprodukte.

Tribrommethyldiphenylamin wurde mit gewöhnlicher Salpetersäure erwärmt; nachdem die äusserst lebhafteste Reaction vorüber war, wurde die entstandene harzige Masse, auf welche gewöhnliche Salpetersäure nicht mehr reagirt, mit rauchender Säure behandelt. Aus der Salpetersäure schiessen Krystalle an, welche verschiedenes Aussehen besitzen und wahrscheinlich ein Gemisch mehrerer Verbindungen darstellen.

In der That lässt sich der Krystallmasse mit Alkohol ein Körper entziehen, welcher nach dem Verdunsten des Alkohols in gelben,

krumeligen Massen zurückbleibt. Es konnte dieser Körper, welcher nur in geringerer Menge (vielleicht als intermediäres Produkt) entstanden war, nicht rein erhalten werden und wurde derselbe aus diesem Grund auch nicht näher untersucht.

Die nach dem Waschen mit Alkohol bleibende Masse löst sich in heissem Eisessig und krystallisirt beim Erkalten in prachtvoll gelben, perlmutterglänzenden Blättchen, aus verdünnten Lösungen beim langsamen Verdunsten in schönen, rhomboedrischen Tafeln.

An der Luft färbt sich der Körper etwas schmutzig grünlich, eine Veränderung, welche jedenfalls auf Gehalt an Verunreinigungen beruht. Dass der Körper wirklich schwer rein zu erhalten ist, beweisen Schmelzpunktsbestimmungen. Aus verschiedenen Darstellungen wurden ganz gleich aussehende Krystalle erhalten, welche verschiedene Schmelzpunkte 235°, 240°, 242° zeigten. Durch Umkrystallisiren konnten die Schmelzpunkte jeweils nicht merklich geändert werden.

Er löst sich in heissem Eisessig, ist schwer löslich in Alkohol, selbst in kochendem, löst sich ebenfalls in Ammoniak und Natriumhydrat. Beim Schmelzen findet Zersetzung statt. Auf dem Platinblech erhitzt verbrennt er rasch. Die Analyse führte zur Formel:



Diese Verbindung ist nach dem Früheren als Diphenylaminderivat und nicht als Methyldiphenylaminverbindung anzusehen. Directe Beweise werden kaum nöthig sein, da sowohl die Einwirkung von Salpetersäure auf Methyldiphenylamin als auch die Einwirkung von Brom auf gebromtes Methyldiphenylamin — in beiden Fällen wird die Methylgruppe eliminirt — eine andere Annahme nicht wahrscheinlich machen.

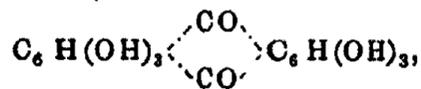
In ähnlicher Weise wurden die übrigen Bromverbindungen mit Salpetersäure behandelt. Ob dabei die oben eingehender besprochene Verbindung ebenfalls entsteht, war nicht zu entscheiden. So viel jedoch ist sicher, dass verschiedene Körper gebildet werden, dass aber deren Quantität in Bezug auf die Menge des Ausgangsmaterials eine verhältnissmässig sehr geringe ist. Wahrscheinlich findet bei der energischen und fortgesetzten Einwirkung der Salpetersäure theilweise eine vollständige Verbrennung statt.

Zürich, Juli 1875, Prof. E. Kopp's Laboratorium.

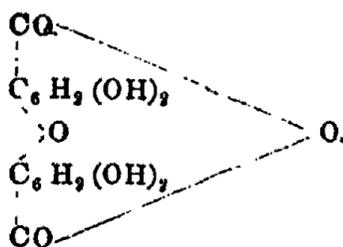
278. W. Klobukowski und E. Nölting: Zur Kenntniss der
Rufgallussäure.

(Eingegangen am 9. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In seiner interessanten Abhandlung „Ueber die Constitution der Gerbsäure“ berührt Schiff auch in kurzen Zügen die Constitution der Rufgallussäure. Die empirische Formel dieses Körpers wird in Folge der Analysen von Kobiquet, Malin, Löwe und Jaffé allgemein als $C_{14}H_8O_8$ angenommen, über die rationelle Formel jedoch herrschen noch verschiedene Ansichten. Während Jaffé sie als Hexaoxyanthrachinon auffasst,



sieht Schiff in ihr ein Säure- und ätherisches Anhydrid der Gallussäure.

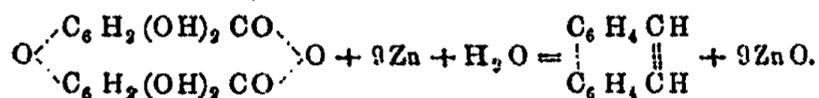


Jaffé hat durch Destillation mit Zinkstaub Anthracen aus der Rufgallussäure erhalten und stützt seine Formel auf diese Thatsache, welche von Lauth und Grimaux bestritten wird. Schiff hat nur 4 Hydroxyle der Rufgallussäure durch Acetyl ersetzen können, was ein Argument zu Gunsten seiner Formel ist.

In Gegenwart dieser sich widersprechenden Ansichten schien es uns wünschenswerth zur Aufklärung dieser Frage einige Versuche anzustellen, deren Resultate wir hiermit mitzuthellen uns erlauben.

Zunächst wiederholten wir Jaffé's Versuch, dessen vollkommene Richtigkeit wir bestätigen können. Wir erhielten relativ ziemlich bedeutende Mengen eines Kohlenwasserstoffes, welcher durch seinen Schmelzpunkt $210-212^\circ$ und seine rothe Pikrinsäureverbindung leicht als Anthracen erkannt wurde. Mit Chromsäure lieferte derselbe Anthrachinon vom Schmelzpunkt 273° , welches mit Zinnoxidnatrium die charakteristische, rothe Färbung gab.

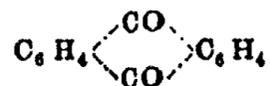
Mit Schiff's Formel ist die Entstehung von Anthracen nicht wohl erklärbar, wäre sie richtig, so hätte sie nicht Anthracen, sondern, wie leicht ersichtlich, Phenanthren bilden sollen.



Wäre Schiff's Formel richtig, so müsste unter dem Einfluss von Säuren oder Alkalien die Rußgallussäure Gallussäure regenerieren. Dies war jedoch nicht der Fall. Mit Salzsäure mehrere Tage bis auf 250° erhitzt blieb sie vollständig unverändert. Auch durch Kalilauge bei 200° wurde keine Gallussäure gebildet, jedoch zersetzt sich ein kleiner Theil der Substanz zu humusartigen Produkten.

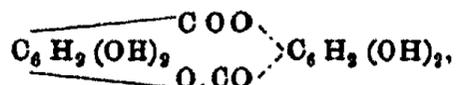
Schiff hat durch Kochen der Rußgallussäure mit Acetanhydrid eine Acetylverbindung $C_{14}H_4O_4(OC_2H_3O)_4$ (mit 4 Acetylen) erhalten. Nach Jaffé's Formel sollten 6 Wasserstoffatome durch Acetyl ersetzt werden können; durch Erhitzen von Rußgallussäure mit Acetanhydrid auf 250° erhielten wir Acetylderivate, die sich von den Schiff'schen durch ihre Schwerlöslichkeit in kochendem Eisessig unterscheiden und aus Chloroform in schönen, gelben, mikroskopischen Nadeln krystallisirten. Die Analysen deuteten auf 6 Acetylen, jedoch gelang es uns bis jetzt nicht, die Verbindung vollständig rein zu erhalten.

Bewiesen ist demnach die Formel



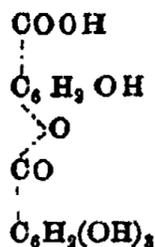
noch nicht; wahrscheinlich gemacht wird sie noch durch folgende Betrachtungen.

Ausser der Anthrachinonformel lässt sich für eine Verbindung, die aus 2 Molekülen Gallussäure unter Austritt von $2H_2O$ entsteht, nur noch folgende Formel denken



welche die Bildung von Anthracen erklärt. Abgesehen davon, dass diese Formel von Schiff mit voller Berechtigung der Ellagsäure zugeschrieben wird, ist sie unzulässig, weil sonst

1. Gerbsäure



leichter noch als Gallussäure Rußgallussäure liefern müsste, während Gerbsäure in Wirklichkeit nur Spuren davon giebt,

2. Gerbsäure ebenfalls mit Zinkstaub Anthracen geben sollte, was, wie uns mehrfach wiederholte Versuche lehrten, nicht der Fall ist.

Für die Anthrachinonformel spricht noch das Resultat eines Versuches die Rußgallussäure mit Jodwasserstoffsäure zu reduciren.

Anthracen erhielten wir freilich bis jetzt nicht, jedoch bildete sich beim Kochen von Rußgallussäure mit HJ und weissem Phosphor ein in mikroskopischen, gelben Nadeln krystallisirender Körper, welcher mit Zinkstaub destillirt Anthracen liefert, in seinen Eigenschaften aber sich von allen bis jetzt bekannten Anthracenderivaten unterscheidet.

Dieses Reductionsprodukt, so wie die Acetylverbindungen werden weiter untersucht werden.

Zürich, Juli 1875. Prof. E. Kopp's Laboratorium.

279. A. Borodin: Ueber Nitrosoamarin.

(Eingegangen am 10. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Umwandlung des Hydrobenzamide in das mit ihm isomere Amarin muss in mancher Beziehung der von Hrn. A. W. Hofmann nachgewiesenen Umwandlung der tertiären Amine in die mit den letzten isomeren secundären und primären Amine analog sein. In beiden Fällen, einzig durch Einwirkung von Wärme, verlässt ein Theil des Wasserstoffs den Kohlenstoff, mit dem er ursprünglich verbunden war und geht, ohne aus dem Molekül auszutreten, zum Stickstoff über, wobei sich aus letzterem wasserstoffhaltige Ammoniakreste (und aus wasserstoffärmeren wasserstoffreichere Ammoniakreste) bilden. In der That geht aus dem verschiedenen Verhalten des Hydrobenzamide und des Amarins zum Jodäthyl, wie ich es noch vor mehreren Jahren nachgewiesen habe, hervor, dass in dem Hydramid sämtlicher Wasserstoff den Kohlenwasserstoffradicalen angehöre, während in der mit ihm isomeren Base ein Theil des Wasserstoffs offenbar wasserstoffhaltigen Ammoniakresten zukomme. Damit ist aber noch nicht gesagt ob Amarin als Amidbase oder Imidbase zu betrachten sei. Um diese letzte Frage zu entscheiden, habe ich das Studium der Salpetrigsäurederivate des Amarins vorgenommen. Ist Amarin Amidbase, so muss es Diazoderivate oder deren Abkömmlinge geben; ist Amarin Imidbase, so ist die Bildung eines Nitrosoamarins voranzusehen, in welchem die den Wasserstoff im Imid vertretende, nur lose durch Stickstoff gebundene Nitrosogruppe leicht in Stickstoffoxydform ausscheidbar und durch Wasserstoff, unter Rückbildung des Amarins wieder ersetzbar sein muss.

Meine Versuche haben mich zu der Darstellung eines solchen Nitrosoamarins und somit also zur Annahme, dass Amarin eine Imidbase sei, geführt.

Am besten erhält man das Nitrosoamarin in folgender Weise. Einer concentrirten, mit etwas Essigsäure angesäuerten, heissen Lö-

sung eines Amarinsalzes (des salzsauren, salpetersauren oder essigsauren) in starkem Alkohol, wird sehr concentrirte, ebenfalls heisse und mit Essigsäure versetzte, wässrige Lösung eines salpetrigen Alkalisalzes zugegeben. Das Gemisch wird umgerührt. Bald darauf erfolgt lebhaft Reaction — das Gemisch fängt an zu schäumen und es entwickelt sich salpetriger Aethyläther und Stickgas; die gelbliche Flüssigkeit erfüllt sich nach und nach mit kleinen, schweren, sehr glänzenden, stark lichtbrechenden, rhombischen oder dreieckigen Blättchen, deren Ausscheidung durch Umschütteln sehr beschleunigt wird. Man lässt das Gemisch noch eine Zeit lang in der Wärme stehen um die Reaction zu Ende zu bringen und lässt es erkalten. Nach dem Erkalten ist es rathsam, nicht sofort den Niederschlag zu sammeln, sondern ein paar Stunden abzuwarten, da die Ausscheidung des Körpers meistens eine Zeit lang noch fort dauert. Das Produkt, auf dem Filter gesammelt, zerrieben, mit heissem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet, wird aus starkem, siedenden Alkohol umkrystallisirt. In der Regel krystallisirt Nitrosoamarin in gelblichen, kleinen aber wohlausgebildeten, schiefen, rhombischen Tafeln, welche meistens zu charakteristischen, grossen, unregelmässigen, mit sägeförmiggesäumtem Rande versehenen, breiten Tafeln zusammenwachsen; zuweilen auch in dünnen, langen, flachen Prismen und nur selten in kürzeren, ziemlich starken Prismen, die scheinbar zum monoklinischen System gehören. Die Krystalle haben ein ziemlich hohes specifisches Gewicht, sind sehr glänzend und stark lichtbrechend. Der bei 100—110° getrocknete Körper wurde analysirt. Es wurde gefunden; 77.02 pCt. und 77.10 pCt. Kohlenstoff, 5.47 pCt. und 5.39 pCt. Wasserstoff, 13.43 pCt. und 13.42 pCt. Stickstoff. Die Formel $C_{21}H_{17}(NO)N_2$ verlangt: 77.06 pCt. C, 5.19 pCt. H und 12.84 pCt. N. In Wasser ist Nitrosoamarin vollkommen unlöslich und wird von demselben nicht benetzt. In Alkohol, Aether, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Kohlenwasserstoffen löst es sich dagegen ziemlich gut, in der Wärme mehr als in der Kälte, krystallisirt sehr gut und giebt sehr leicht übersättigte Lösungen. 1 Theil Nitrosoamarin bedarf zur Auflösung etwa 30 Theile Alkohol von 95 pCt. bei Siedhitze und etwa 280 Theile bei 20°; vom Aether bedarf es etwa 140 Theile bei 20°. Der Körper ist nicht flüchtig; bei 149—150° sintert er zusammen, bräunt sich und wird vollkommen zersetzt, unter reichlicher Entwicklung von Stickstoff und Stickoxyd, Bildung von viel Lophin und einer kleinen Menge einer nach Bittermandelöl riechenden Flüssigkeit. Von weingeistiger Kalilösung wird Nitrosoamarin schon in der Kälte angegriffen, in der Wärme geht die Reaction sehr rasch und wird von lebhafter Gasentwicklung begleitet; es bildet sich Lophin, nebst Ammoniak und einer nach bitteren Mandeln riechenden Flüssigkeit. Von Ammoniak in weingeistiger Lösung wird Nitrosoamarin selbst bei Siedhitze kaum

angegriffen. Wird Nitrosoamarin in Gegenwart von Alkohol mit etwas Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure gelinde erwärmt, so findet lebhaftere Reaction statt; Wärme wird frei, der Körper löst sich unter reichlicher Stickgasentwicklung, Bildung von salpetrigsaurem Aethyläther und Amarin, dessen entsprechendes Salz in der Lösung bleibt. In Wasser wird das Nitrosoamarin von Säuren etwas schwerer angegriffen, doch aber in der Hitze, unter Rückbildung von Amarin und Ausscheidung von Stickoxyd und Stickstoff, rasch vollständig zersetzt. Aehnlich wirkt auch Eisessig. Dieses Verhalten gegen Säuren ist insofern von Interesse, da es das Nitrosoamarin an die Seite der Nitrosoderivate bekannter Imidbasen (Diäthylamin, Piperidin, Coniin) stellt. Gleich vielen anderen, in der letzten Zeit beschriebenen Nitrosoverbindungen giebt das Nitrosoamarin mit Phenol die charakteristische Farbenreaction. Erhitzt man etwas Nitrosoamarin mit ein paar Tropfen Phenol, behandelt das erhaltene bräunliche Oel mit verdünnter, wässriger Kalilösung und filtrirt vom flockigen Rückstande ab, so bekommt man eine bräunlichgelbe Lösung, die durch Zinkstaub augenblicklich entfärbt wird, beim Schütteln an der Luft aber schön tiefblau und durch neuen Zusatz von Zinkstaub wieder farblos wird.

Schliesslich muss ich hinzufügen, dass Nitrosoamarinbildung auch bei Anwendung verdünnter, weingeistiger Amarinsalzlösungen stattfindet, nur geht die Reaction langsamer vor sich.

Wegen Einfachheit des Verfahrens, Reinheit, Schärfe und Zuverlässigkeit der Reaction, der geringen Löslichkeit und des charakteristischen Aussehens des Productes, kann die Nitrosoamarinbildung in weingeistigen Lösungen zur qualitativen Prüfung auf Amarinsalze empfohlen werden.

Noch muss ich bemerken, dass Nitrosoamarinbildung auch in wässrigen Lösungen stattfinden kann. Giebt man zu einer heissgesättigten, wässrigen Lösung von salpetersaurem oder essigsäurem Amarin, eine gleichfalls heisse, concentrirte, durch Essigsäure angesäuerte Kaliumnitritlösung, so wird das Gemisch milchig, und scheidet Nitrosoamarin in ölförmigen Tropfen aus, die bald erstarrten und zu leichtzerreiblichen, harzartigen, festen Klumpen von gelblicher Farbe zusammenbacken.

Nur ist hier zu beachten, dass beide Flüssigkeiten nothwendig concentrirt genommen werden müssen; bei Anwendung von verdünnten und nicht hinlänglich angesäuerten Flüssigkeiten, verläuft die Reaction gewöhnlich anders und statt Nitrosoamarin erhält man Lophin.

Bei directer Einwirkung von salpetriger Säure auf Amarin und dessen Salze wird kein Nitrosoamarin erhalten. Die Reaction nimmt eine andere Richtung. Das Product ist ein ganz eigenthümlicher,

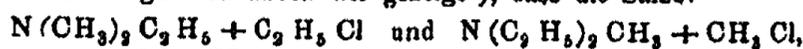
sehr complicirter, stickstoffhaltiger und sauerstoffhaltiger Körper, dessen Beschreibung ich mir vorbehalte, da ich überhaupt im Begriff bin, die Salpetrigsäurederivate des Amarins weiter zu studiren.

St. Petersburg, den 4. Juli 1875.

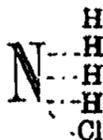
280. Victor Meyer und M. Lecco: Zur Constitution der Ammoniumverbindungen.

(Eingegangen am 10. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einiger Zeit haben wir gezeigt¹⁾, dass die Salze:



welche man aus Dimethylamin und Jodäthyl einerseits und aus Diäthylamin und Jodmethyl andererseits erhält, identisch sind, und wir haben daraus geschlossen, dass dieselben nicht als Molekularverbindungen von tertiärer Basis mit Chloräthyl oder Chlormethyl, sondern als Derivate des fünfwerthigen Stickstoffs aufzufassen sind. Weiter haben wir, diesen Schluss verallgemeinernd, für den Salmiak die analoge Constitutionsformel:



gefolgert.

Die Identität der beiden genannten Salze hatten wir nachgewiesen durch die vollkommen gleichen äusseren Eigenschaften, die gleichen Fällungsreactionen, die Identität der bei der trockenen Destillation entstehenden Spaltungsprodukte, die gleiche Löslichkeit der Platinsalze, die krystallographische Identität der letzteren (welche durch die HHrn. Groth und Bodewig constatirt wurde), endlich durch die scharf zusammenfallenden Schmelzpunkte der pikrinsauren Salze. — Zu diesen Bestimmungen können wir jetzt noch die der krystallographischen Identität der Pikrate hinzufügen. Wie schon mitgetheilt, bilden diese goldgelbe, centimeterlange, lebhaft diamantglänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 285°. Trotz der Feinheit der Krystalle war die Messung derselben möglich. Die von den HHrn. Groth und Arzruni in Strassburg ausgeführte Untersuchung ergab nach gütiger Mittheilung des Hrn. Groth unzweifelhaft die Identität, sowie folgende Zahlen in Bezug auf die Krystallform der Salze:

¹⁾ Diese Ber. VIII, S. 288.

Krystalssystem rhombisch.

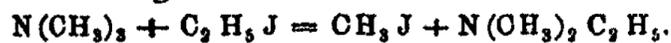
Dünne, gelbe, sechseckige Nadeln ohne Endfläche, gebildet

von ∞P und $\infty \check{P} \infty$

$$\infty P : \infty P = 120^\circ 21'$$

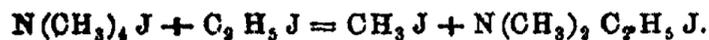
$$\infty P : \infty \check{P} \infty = 119^\circ 49'$$

Die unzweideutig feststehende Identität der beiden Salze erlaubt einen Schluss auf die Constitution der Ammoniumverbindungen zu ziehen, aber nur unter der Voraussetzung, dass bei der Entstehung unserer Salze kein Platzwechsel der Alkoholradicale stattgefunden habe. Dieses Bedenken, auf welches wir auch bei unserer vorigen Publication hinwiesen¹⁾, ist uns von verschiedenen Seiten, sowohl privatim als öffentlich²⁾, geltend gemacht worden. Offenbar würde unsere Schlussfolgerung hinfällig, wenn ein solcher Platzwechsel der Alkoholradicale in den Aminen leicht einträte und wenn z. B. Jodäthyl bei der Einwirkung auf Trimethylamin sich nicht mit diesem direct verbände, sondern, wie Lossen (l. c.) es für möglich hält, sich zunächst in folgendem Sinne mit ihm umsetzte:



Wir haben aus diesem Grunde, um die Richtigkeit unserer Schlüsse weiter zu prüfen, einige Versuche angestellt, welche zeigen sollten, ob ein solcher Platzwechsel der Alkoholradicale unter den von uns eingehaltenen Bedingungen eintreten könne oder nicht. Selbstverständlich konnten solche Versuche nicht mit denjenigen Aminen angestellt werden, welche wir für unsere Versuche verwandt hatten. Wir studirten früher z. B. die Einwirkung von Jodäthyl auf Dimethylamin; ob nun bei dieser Reaction ein Austausch der Alkoholradicale eintritt, lässt sich nicht prüfen, da eben das Alkoholjodür sich sogleich weiter an die sekundäre Base anlagert. Doch lässt sich die Frage nach der Möglichkeit eines solchen Platzwechsels für analoge Fälle entscheiden, nichts hindert z. B. dieselbe an Tetraammoniumjodüren zu untersuchen, und mit diesen haben wir einige Versuche angestellt.

Wir haben zunächst geprüft, ob Jodäthyl auf Tetramethylammoniumjodür unter den von uns früher eingehaltenen Bedingungen überhaupt einwirkt. Im Sinne des Lossen'schen Einwandes hätte etwa folgende Reaction eintreten können:



Reines Tetramethylammoniumjodür wurde mit Jodäthyl während

¹⁾ Diese Berichte VIII, 242.

²⁾ W. Lossen, diese Berichte VIII, 49.

zwei Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt (wir hatten früher die Reaction von Jodäthyl und Dimethylamin sogar nur bei ca. 80° vorgenommen). Es war durchaus keine Reaction eingetreten; zur Untersuchung des Röhreninhalts wurde das Jodäthyl entfernt, das Jodid mittelst Chlorsilber in Chlorid und dies in Platinsalz übergeführt. Die Analyse desselben ergab:

Berechnet für Tetramethylammoniumjodid.		Gefunden.
Pt	35.35	35.32.

Jodäthyl wirkt also bei 100° nicht auf Tetramethylammoniumjodür ein. Es wurde nun der Versuch in der Art wiederholt, dass das Jodid mit Wasser und einem grossen Ueberschuss von Jodäthyl auf 150° erhitzt wurde. Auch hier war keinerlei Reaction eingetreten; das aus dem Jodür bereitete Platinsalz ergab:

Berechnet.		Gefunden.	
Pt	35.35	35.41	35.21.

Die analogen Versuche stellten wir auch mit Tetraäthylammoniumjodid und Jodmethyl an, zunächst bei 70°. (Die Reaction von Jodmethyl auf Diäthylamin hatten wir früher bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, wobei die Mischung sich also höchstens zum Siedepunkte des Jodäthyls erhitzen konnte.) Es trat keine Reaction ein, das aus dem Jodid bereitete Platinsalz ergab:

Berechnet für Tetraäthylammoniumjodid.		Gefunden.
Pt	29.35	29.27.

Ebensowenig trat Umsetzung ein, als Tetraäthylammoniumjodür mit Methylalkohol und einem Ueberschuss von Jodmethyl mehrere Stunden auf ca. 150° erhitzt wurde. Das aus dem Jodür bereitete Platinsalz ergab:

Berechnet.		Gefunden.	
Pt	29.35	29.26.	

Der Erfolg blieb vollständig derselbe, als wir in zwei weiteren Versuchen eine concentrirte Auflösung von Tetraäthylammoniumjodür in Methylalkohol mit dem 20- bis 30fachen Gewichte Jodmethyl während ca. 6 Stunden auf 170—180° erhitzen. Auch hier ergab die Analyse des aus dem Röhreninhalte bereiteten Platinsalzes 29.21 und 28.98 pCt. Platin, während das Platinsalz des Tetraäthylammoniums 29.35 enthält.

Man sieht, dass in all diesen Versuchen, obwohl die Temperatur der in unseren früheren Experimenten angewandten sowohl ähnlich, als auch viel höher gewählt wurde, doch durchaus keine Umgruppierung der Alkoholradicale eintritt. Man wird also den Einwand einer etwaigen Umlagerung bei unseren Versuchen eine grosse Wahrscheinlichkeit kaum zusprechen können.

Zürich, Juli 1875.

281. J. V. Janovsky Beitrag zur Kenntniss des Cronstedtita.
(Eingegangen am 12. Juli, verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die bis jetzt bekannten Arbeiten über Pribramer Cronstedtit von Steinman,¹⁾ v. Kobell²⁾ und Damour³⁾ weichen von einander wesentlich ab, so dass die Formel desselben nicht mit Gewissheit festgestellt werden konnte. Da mit nun Hr. K. Vrba eine grössere Partie von sehr reinem und ausgesuchtem Cronstedtit zur Verfügung stellte, übernahm ich die Aufgabe, die Formel desselben zu constatiren und die früheren Bestimmungen zu controlliren. Die Resultate dieser Arbeit, sowie auch eine Kritik der Methoden, insoweit mir dieselben aus den bezüglichen Originalabhandlungen resp. Excerpten (wie die Damour'sche Analyse) bekannt waren, sind im Journ. f. prakt. Chemie Bd. XI, p. 378, Jahrg. 1875 bereits veröffentlicht worden, und ich verweise in Bezug auf die Arbeiten Steinman's und v. Kobell's auf diese Abhandlung, die einen den Originalartikeln entnommenen Auszug derselben enthält. Da ich jetzt erst die Damour'sche Originalabhandlung (Journal de Chim. et Physique 3, 58, p. 99—104) sowie einen Separatabdruck der im Journ. of the chem. society (January 1871) publicirten Arbeiten von Maskelyne und Flight über Cornwaller Cronstedtit erhielt, so bin ich nun im Stande, meine früheren Bemerkungen zu ergänzen.

Im Folgenden sind die Resultate sämtlicher bislang veröffentlichten Analysen n. Z. *a b c d e* von Pribramer Cronstedtit, *f* und *g* aber von Cornwaller Cronstedtit angeführt.

	Steinman.			v. Kobell.	
	<i>a</i>	<i>b</i>	Sauerstoff aus <i>b</i>	<i>c</i>	Sauerstoff.
Kieselsäure	22.83	22.452	11.293	22.452	11.668
Eisenoxyd	—	—	—	35.350	10.838
Eisenoxydul	57.61	58.853	13.401	27.112	8.171
Manganoxydul	4.10	2.885	0.633	2.885	0.633
Magnesiumoxyd	3.25	5.078	1.966	5.078	1.966
Wasser	10.70	[10.70]	9.516	[10.70]	9.516
	98.49	99.968		103.577	

	Damour.		Janovsky.	
	<i>d</i>	Sauerstoff.	<i>e</i>	Sauerstoff
Kieselsäure	21.39	11.18	21.30	11.36
Eisenoxyd	29.08	8.71	32.34	9.53
Eisenoxydul	33.52	7.44	29.23	6.496
Manganoxydul	1.01	0.23	1.25	0.282
Magnesiumoxyd	4.02	1.58	4.51	1.804
Wasser	9.76	8.68	11.90	10.58
	98.78		100.53	

¹⁾ Schweigger-Melnecke, Journ. f. Chem. u. Phys. 32, p. 69—100.

²⁾ Schweigger-Seidel, Journ. f. Chem. u. Phys. 62, p. 197.

³⁾ Damour, Analyse de la Cronst., Anal. d. Chim. et Phys. (3) 58, p. 99—104.

	f		Fligt.		g	
			Sauerstoff.		Sauerstoff	
Kieselsäure	17.468		9.117	18.546	9.893	
Eisenoxyd	36.762		11.029	82.752	9.865	
Eisenoxydul	36.307	8.068	8.092	38.570	3.571	
Calciumoxyd	0.087	0.024		—	—	
Wasser	10.087		9.227	[10.132]	9.006	
	100.711			100.000		

Neben jeder Analyse stehen die berechneten Sauerstoffmengen n. Z. bei $a-e$ so wie sie in der betreffenden Originalabhandlung (uncorrigirt) angeführt sind, für die Analysen f g habe ich selbst den Sauerstoffgehalt berechnet.

Auf den ersten Blick sieht man, dass die Flight'schen Analysen von allen andern differiren, und sie sollen auch später besprochen werden.

Die Steinman'sche Analyse a und $b^1)$ kann zu einer Formelberechnung nicht gut verwendet werden, da darin nur eine Oxydationsstufe des Eisens berücksichtigt ist, während doch beide im Cronstedtit vorkommen. Auch ist die Methode der Analyse mangelhaft, besonders die Bestimmung des Wassers und der Magnesia (siehe meine oben citirte Arbeit). Bei der Analyse c sind die Resultate, welche v. Kobell mittelst der Fuchs'schen Trennungsmethode $^2)$ (Trennung des Eisenoxyduls vom Eisenoxyd) erhielt, in die Steinman'sche Analyse b eingerechnet, bei welcher letzteren der Gesamteisengehalt als Eisenoxyd gewogen = 65.55 gefunden wurde. Aus dieser combinirten Analyse ergibt sich das Sauerstoffverhältniss der Oxyde n. Z.: 1) wenn man auf den Sauerstoff in $R = 1$ bezieht $^3)$ $\text{Si} : \text{R} : \text{R} : \text{H} = 1.33 : 1.23 : 1.00 : 1.08$ oder aber $3.99 : 3.69 : 3.00 : 3.24$; 2) bezieht man aber auf $\text{Si} = 1$, $^4)$ so ist das Verhältniss $\text{Si} : \text{R} : \text{R} : \text{H} = 1 : 0.93 : 0.75 : 0.82$ oder $3 : 2.79 : 2.25 : 2.46$ (oder endlich $4 : 3.72 : 3.00 : 3.28$).

$^1)$ Im Originale sind das Eisen und Mangan als Eisenoxyd bez. Manganoxyduloxyd angeführt; die oberen Analysen sind von Steinman daraus berechnet.

	a	berechnet	a_2	b_1	berechnet	b_2
SiO_2	22.888		22.83	22.452		22.452
Fe_2O_3	64.168	Fe O	57.61	65.550	Fe O	58.858
Mn_2O_4	4.100		4.10	3.096	Mn O	2.886
Mg O	3.250		3.25	5.078		5.078
H O	10.700		10.70	10.700		10.700
	105.051		98.49	106.876		99.968

$^2)$ Schweigger-Seidel, 62, p. 184.

$^3)$ Ich bediene mich hier der Atomgewichte, die v. Kobell bei seiner Berechnung zu Grunde legte: $\text{Si} = 21$ $\text{H} = 1$ $\text{Fe} = 28$ $\text{O} = 8$ Kieselsäure somit = SiO_2 .

$^4)$ Da die Bestimmung der Kieselsäure mit der grössten Genauigkeit ausgeführt werden kann, so sollte die Kieselsäure jedenfalls als Maassstab angenommen werden.

Die erste Berechnungsart würde jedenfalls zu dem Verhältnisse 4, [4], 3, 3 führen, die zweite aber zu 3, 3, 2, 2.5. Was bestimmte nun v. Kobell, diese Differenzen zu ignoriren und die Formel $3 : 3 : 3 : 3$ zu berechnen? Ich glaube, nichts als das Streben nach Einfachheit der Formel. Es ist eine unumstößliche Thatsache, dass bei allen mit grosser Genauigkeit festgestellten Analysen die Formeln der Mineralien, insofern die letzteren keine Gemische sind, sich auf einfache Verhältnisse beziehen lassen. Man sollte diesen Satz festhalten, es geschieht aber leider nicht und man sieht vor, recht complicirte Formeln aufzustellen. Berücksichtigt man nun, dass der oben erwähnte Forscher $Si = 21$ setzt und Kieselsäure $= SiO_2$ schreibt, so ist diese Vernachlässigung der Differenz wohl zu rechtfertigen; das Verhältniss $4 : (4) : 3 : 3$ hätte ihn jedenfalls zu einer sehr complicirten und darum unwahrscheinlichen Formel führen müssen. Die aus seiner Formel sich berechnenden Procentmengen stimmen aber mit den durch die Analyse gefundenen Zahlen nicht überein. Die Formel, die er angiebt, ist $Fe_3 Si + Fe_2 H_2$, erfordert 17.80 SiO_2 , 30.77 $Fe_2 O_3$, 41.54 FeO und 10.39 HO . Offenbar beruht diese grosse Differenz nur in der unrichtigen Annahme, dass das Molekulargewicht der Kieselsäure $= 45$ sei ($HO = 8$).

Damour (Analyse d) hatte eine genügende Menge (1.075 Gr.) von dem seltenen Minerale, das von Pribram stammte und ihm von der l'Ecole imper. des Mines übergeben wurde. Das Wasser bestimmte er direct n. Z. im Kohlensäurestrom, die Oxydationsstufen des Eisens aber indirect durch die Sauerstoffzunahme. 1.075 Gr. Cronstedtit gaben 0.112 Wasser, jedoch blieb am Schiffchen ein Rückstand von 0.970 Grm., woraus sich das Wasser zu 0.1050 berechnen würde. Die Differenz von 7 Milligr. hat Damour weiter nicht berücksichtigt, er schreibt sie einer Oxydation des Rückstandes zu.¹⁾ Damour supponirt bei der weitem Berechnung diesen höhern Rückstand (0.970). Den Rückstand behandelte er mit Salpetersäure und glühte schliesslich nach dem Eindampfen. Derselbe wog dann 1.010 Gr., somit resultirt ein Plus von Sauerstoff $(1.010 - 0.970) = 0.040$ Gr., woraus sich 0.360 Eisenoxydul bezüglich 0.400 Eisenoxyd berechnen. Behufs der Bestimmung an Gesamteisenoxyd behandelte Damour den geglühten Rückstand mit Salzsäure und Schwefelsäure, filtrirte die Kieselsäure ab, dampfte ein und glühte nochmals (schwach), laugte mit Wasser aus und wog das zurückbleibende Eisenoxyd. Das Magnesium und Mangan, die als Sulfate in Lösung übergingen, trennte Damour mit Schwefelammonium. Die Menge des Eisenoxydes betrug 0.713,

¹⁾ Auch ich habe bei meinen Versuchen der directen Wasserbestimmung stets Differenzen betrefFs des Rückstandes beobachtet, sie waren aber schwankend und grösser, je länger der Kohlensäurestrom durchgeleitet wurde. Es rührt dies offenbar von einem kleinen Luftgehalt der CO_2 her, der nie ganz vermieden werden kann.

somit entfällt auf thatsächlich vorhandenes Eisenoxyd (0.713 -- 0.400) = 0.318 Grm.

Das Eisenoxydul indirect aus der Sauerstoffsunahme zu bestimmen, ist in den wenigsten Fällen beruhigend und verdient immer wohl erwogen zu werden; erstens ist das Atomgewicht des Sauerstoffs an und für sich gering; zweitens, und das lehrt ein einfaches Calcül, ist die Richtigkeit der Resultate stets zweifelhaft, da man aus einer geringen Menge, die man gewogen hat, eine grosse Menge berechnet, indem jeder Beobachtungsfehler durch die Rechnung vergrössert wird. Bei der Unrechnung des Sauerstoffs in Eisenoxydul beträgt diese Vergrösserung = (9), da sich die Atomzahlen wie 144 : 16 oder 9 : 1 verhalten.

Wenn wir das unter der Zeile in der Anmerkung¹⁾ enthaltene Calcül auf die von Damour vernachlässigten 7 Milligramme anwenden würden, was für einen Ueberschuss bei der Analyse würde das geben! Aus diesen Gründen sollte die indirecte Methode doch nur beschränkt angewendet werden.

Der kleine Fehler, der bei Gegenwart von Mangan durch die Bildung von Manganoxyduloxyd entsteht, ist nicht zu beachten, da ja der Rückstand als solcher gewogen wird und dieses Plus nur einige Zehntelmilligramme beträgt. Die Methode der Eisenzersetzung, die auf der Zersetzung der Sulfate beruht, giebt, wenn das Eisen nicht nochmals gelöst und mit Ammon gefällt wurde, zu hohe Resultate, da gerne bas. schwefels. Eisen zurückbleibt. — Dieser letztere Umstand dürfte auch der Grund sein, weshalb Damour an Gesamteisenoxyd 66.8 fand, während ich 64.75 64.82 erhielt. — Aus seiner Analyse berechnet sich das Sauerstoffverhältniss: $H = 1 \quad \ddot{S}i : \ddot{R} : R : \ddot{H} = 1.288 : 1 : 1.063 : 1.000$ oder $3.86 : 3.00 : 3.19 : 3.00$ — $\ddot{S}i = 1$ zu $1.0 : 0.78 : 0.83 : 0.78$ oder aber $4 : 3.12 : 3.32 : 3.12$, was unbedingt für $4 : 3 : 3 : 3$ anzusehen ist. Auch Damour, da er die Kieselsäure = $\ddot{S}i O_2$ schreibt, hat sich für das Verhältniss $1 : 1 : 1 : 1$ entschieden und giebt die einfache Formel $Fe_3 \cdot \ddot{S}i \cdot 3 e \cdot H_3$ an.

Aus meiner Analyse berechnet sich das Sauerstoffverhältniss $\ddot{S}i = 1 \quad \ddot{S}i : \ddot{R} : R : H = 1 : 0.84 : 0.76 : 0.93 = 4 : 3.36 : 3.04 : 3.72$, welches ich füglich auch von dem Principe der Einfachheit der Formeln geleitet zu $4 : 3 : 3 : 4$ corrigirt habe. Die Ausführung der Analyse ist in meiner oben erwähnten Arbeit eingehend beschrieben, und will ich

¹⁾ Nehmen wir an, der Versuch hätte statt 0.040, 0.041 Grm. Sauerstoff ergeben (was bei Niederschlägen, die ein hohes Atomgewicht haben, aus welchen man einen Bestandtheil herausrechnet, nicht berücksichtigt werden muss), so erhalten wir 0.869 FeO beziehungsweise 0.410 $Fe_3 O_2$, und wo wir im ersten Falle $\frac{0.40 \cdot 100}{1.075} = 37.21$ pCt. bekommen, liefert die zweite Analyse $\frac{0.410 \cdot 100}{1.075} = 38.14$

hier nur folgende Bemerkungen zufügen. Das Wasser bestimmte ich auf demselben Wege wie Damour direct. Ich wiederholte jetzt mit der mir neuerlich übergebenen Partie 0.753 Grm. C.¹⁾ die Wasserbestimmung, kam aber zu demselben Resultate wie früher — die ersten Bestimmungen ergaben 11.92 — 12.05 pCt., die letztere 11.95 pCt.

Die Kieselsäure fand ich gleich mit Damour (ich bestimmte sie zweimal und fand 21.80, — 21.48), somit wäre jedenfalls das Verhältniss $\text{Si} : \text{R} = 4 : 3$ aufrecht erhalten, wie auch aus den Arbeiten v. Kobell's und Damour's ersichtlich ist, wenn man die Resultate richtig corrigirt ($\text{D} = 4 : 3.32$ $\text{K} = 4 : 3.00$). Aus meinen Resultaten berechnet sich die Formel bei Zugrundelegung der Atomgewichte $\text{Si} = 28$ — $\text{R}_3 \text{Si} + \text{R} \text{Si} + 4 \text{aq}$, die mit den unter denselben Umständen berechneten Formeln v. Kobell's und Damour's bis auf 1 Atom Wasser übereinstimmt. Wenn es somit überhaupt einen fraglichen Punkt geben würde, so wäre derselbe in der Berechnungsart, nicht aber (mit Ausnahme der Wasserbestimmung) in den Resultaten zu suchen sein. Eine Differenz zwischen meinen und Damour's Analysen zeigen aber die Eisenoxydulbestimmungen. Ich bestimmte dasselbe zweimal direct, einmal indirect (immer maassanalytisch, siehe meine oben erwähnte Abhdl.) und erhielt 29.23 — 28.96 — 29.01 Eisenoxydul. Die mit 0.753 Grm. vorgenommene Wasserbestimmung ergab eine Controlle — ich erhielt 0.0903 Grm. Wasser, der Rückstand wog 0.6590 Grm (anstatt 0.6627), die Gewichtszunahme bei der Oxydation im Sauerstoffstrom (bis const. Gewicht erfolgte) gab, da der oxydirte Rest 0.6872 betrug ($0.6872 - 0.6627 = 0.0245$ Grm.²⁾ Sauerstoff, entsprechend 0.2205 Eisenoxydul (etwa 29.2 pCt.).

Ich lege aus den oben erwähnten Gründen auf diese Bestimmung kein besonderes Gewicht, wengleich die hier gefundenen Mengen ziemlich gleich sind, als Controlle aber kann sie jedoch mit Vorsicht gute Dienste leisten.

Die theoretischen Procentmengen berechnen sich aus meiner Formel

$\text{Si O}_2 = 21.13.$	gefunden wurde 21.30
$\text{Fe O}_3 = 28.17$	32.34
$\text{Fe O} = 38.02$	(38.62)
$\text{H}_2 \text{O} = 12.68$	11.90
$\frac{100.00}{}$	$\frac{104.16}{}$

Wenn der Sauerstoffgehalt der Basen RO sämmtlich als Eisenoxydul in Rechnung gezogen wird ($\text{Fe}(\text{Mn}) : \text{Mg} = 4 : 1$)

Die Endformel ist somit jedenfalls, wie ich auch schon früher aussprach, $= \text{R}_3 \text{Si O}_5 + \text{R} \text{Si O}_5 + 4 \text{aq}$ zu setzen; der Cronstedtit

¹⁾ Im Ganzen hatte ich 3.323 Grm. Cronstedtit.

²⁾ In der ob. Berechnung nahm ich nicht das wirkliche Gewicht des Rückstandes, sondern das durch Abzug des Wassers sich ergebende.

ist demnach eine Verbindung zweier Drittelsilikate des quadri- und hexavalenten Eisens aufzufassen.

Die Bemerkungen über die Analyse von Flight des Cornwallers Cronstedtits, welche in der Arbeit Maskelynes (Journ. of the chem. soc. Jan. 71) angeführt ist, beziehen sich lediglich auf die Berechnungsart, da Hr. Flight gar nicht die Methode oder irgend welche Zahlenwerthe ausser dem Procentsatz gegeben hat. Die Resultate differiren so mit allen bislang publicirten Analysen, dass man sich fragen muss, ob denn das Mineral, was Flight analysirt hat, Cronstedtit sei.

Vor allem ist hervorzuheben, dass der von ihm untersuchte Cronstedtit in Gemeinschaft von Mineralien vorkommt, die beim Pribramer nicht getroffen werden. Er soll am Quarz neben Eisen-Kupferkies, Zinkblende, Bleiglanz, Misspikl sich finden.

Seine Analysen, die ich nochmals nebst der in der Orig.-Abhdl. angeführten theoretischen Berechnung anführen will, ergaben:

	I.	II.	Berechnet
Si O ₂	17.463	18.546	17.31
Fe O ₃	36.762	32.752	30.77
Fe O	36.307	38.570	41.54
Ca O	0.087	—	—
H ₂ O	10.087	(10.132)	10.38
	<u>100.711</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>

Eine dritte Eisenoxydulbestimmung ergab 41.27 Fe O. — Ich weiss nicht, ob man berechtigt ist aus 2 so zweifelhaft übereinstimmenden Analysen und 3 ganz differirenden Eisenoxydulbestimmungen überhaupt eine Formel zu berechnen. Flight hat es unternommen und berechnet daraus die Formel $3 \text{ Fe}^{\text{II}} \text{ Si O}_4 + 4 (\text{Fe}_2)^{\text{VI}} \text{ H}_6 \text{ O}_3$ und wohl bemerkt wird diese Formel von ihm als mit der v. Kobell's identisch bezeichnet.

Erstens muss bemerkt werden, dass v. Kobell's Formel in die moderne Ausdrucksweise übersetzt $\text{Fe}_3 \text{ Si O}_6 + \text{Fe}_2 (\text{OH})_6$ geschrieben werden müsste — aus dieser Formel berechnen sich freilich bei Zugrundelegung des Atomgewichts Si = 21 (Si O₃) die theoretischen Mengen wie sie Flight als aus seiner Formel sich berechnend angab; aus der Flight'schen Formel aber, bei Zugrundelegung derselben Formel Si O₃ = (At. = 45 od. 90) (und das muss doch angenommen werden, da Flight das Eisensilikat $\text{Fe Si O}_4 = \text{Fe O} \cdot \text{Si O}_3$ schreibt)¹⁾

¹⁾ Damour hat so wie von Kobell den Cronstedtit als Singelosilikat ($\text{R}_3 \text{ Si} = 1:1$) und Ferrihydrat betrachtet, der erstere giebt darum ebenso wie der letztere die Procentmengen Si O₃ = 17.68 Fe₂ O₃ = 30.63 Fe O = 41.86 H O = 10.33 an. — Berechnet man aus den Resultaten jedoch, sowie ich es bei meinen gethan habe und vergleicht mit meiner Formel, so erhält man Si O₃ = 21.89 Fe₂ O₃ = 29.18 Fe O = 41.66 H₂ O = 9.76, somit nur im Eisenoxydulgehalt und Wassergehalt von der theoretischen Menge abweichend.

ergeben sich die Procentmengen $(\text{Si O}_3)_3 = 20.12$ $(\text{Fe O})_3 = 16.07$ $(\text{Fe}_2 \text{O}_3)_4 = 47.69$ $(3 \text{H}_2 \text{O})_4 = 16.10$, was mit seinen durch die Analyse erhaltenen Resultaten gar nicht übereinstimmt.

Die Schlussfolgerungen aus diesem merkwürdigen Calcül sind etwas verwickelt. Auf den ersten Blick sieht man, dass die Formel Flight's (vielleicht aus Versehen) ganz uncorrect berechnet ist, da ja die Resultate dieser Analysen jedenfalls bei Zugrundelegung des Atoms $\text{Si O}_3 = 45$ oder 90 auf die Kobell'sche Formel führen müssen, indem sie so auffallend mit den aus letzterer Formel sich berechnenden Procenten übereinstimmen. Eigenthümlich ist es, dass Flight trotzdem er mit der unrichtigen Formel der Kieselsäure die theoretische Menge berechnet (die nach der jetzigen Formel Si O_2 nicht 17.31, sondern, auch aus den Kobell'schen Resultaten, 21.13 betragen muss), doch genau so viel in Praxi erhielt, als diese irrthümliche Rechnung erfordert.¹⁾ — Dies zufällige Zusammentreffen ist sehr bedenklich und dürfte am Ende zu der Vermuthung führen, dass Hr. Flight nicht aus der Analyse die Formel, sondern aus der Formel (v. Kobell's) die Analyse berechnet hat. Es wäre nur noch ein Fall denkbar, der aber durch die Autorität Maskelyne's ausgeschlossen ist, dass die Analyse richtig, die Berechnung aber falsch und dass das Mineral kein Chronstedtit wäre.

Prag, Juli 1875.

282. A. Kundt und E. Warburg: Ueber die specifische Wärme des Quecksilbergases.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Seitdem man in der von Clausius begründeten kinetischen Molekulartheorie eine mechanische, auf der atomistischen Vorstellung beruhende Theorie der Gase besitzt, ist die Möglichkeit geboten, die Ergebnisse der chemischen Untersuchung dieser Körper zu physikalischen Folgerungen zu verwerthen. Es ist dafür nur nöthig anzunehmen, dass dieselben Moleküle, welche Träger der mechanischen und thermischen Eigenschaften der Gase sind, bei den chemischen Reactionen in Wechselwirkung treten. Als wichtigste Bestätigung dieser Anschauungsweise ist hervorzuheben, dass die Avogadro'sche Hypothese, von ihrem Urheber auf Grund allgemeiner physikalischer Ueberlegungen aufgestellt, von der Chemie als Fundament ihrer ganzen neueren Entwicklung aufgenommen, neuerdings in der Gastheorie

¹⁾ In derselben Abhandlung (Mineralogical Notices bei Story-Maskelyne and Flight Journ. of th. ch. soc. 1871 January) drei Seiten später bedient sich Hr. Flight aber wieder der Formel der Kieselsäure Si O_2 .

durch Maxwell und Boltzmann ihre mechanische Begründung gefunden hat.

Es haben sich aber neuerdings bei der weiteren Verfolgung dieses Gesichtspunktes Schwierigkeiten ergeben in Bezug auf die spezifische Wärme der Gase. Die in einem Gase enthaltene Wärmemenge wird definiert als die totale Energie seiner Moleküle und diese Energie beruht, wenn das Molekül als materieller Punkt angesehen wird, allein in fortschreitender Bewegung. Andererseits ist der Druck des Gases auf die Flächeneinheit $= \frac{1}{3}$ der in der Volumeinheit enthaltenen kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung. Erhöhen wir daher die Temperatur des Gases bei constantem Volumen um 1° , so können wir aus der durch das Mariotte-Gay Lussac'sche Gesetz bestimmten Druckzunahme nach der Gastheorie die zugeführte Wärmemenge berechnen.

Diese Wärmemenge bezogen auf die Masseneinheit heisst bekanntlich die spezifische Wärme des Gases bei constantem Volumen (c) und die Rechnung ergibt nun diesen Werth nur zu 0.60 des beobachteten Werthes. Damit hängt zusammen, dass das Verhältniss der spezifischen Wärme bei constantem Druck (c') zu der spezifischen Wärme bei constantem Volumen (c) $\frac{c'}{c} = k$ nach der genannten Theorie $= 1.67$, nach der Beobachtung $= 1.405$ ist.

Der theoretische Werth von c erfährt nun allerdings, wie Clausius gezeigt hat, eine Vergrösserung, wenn man in Rücksicht zieht, dass nach den Ergebnissen der Chemie das Molekül der Gase H, O, N kein materieller Punkt, sondern mehratomig, mithin fähig ist, eine Quantität von Energie aufzuspeichern in Form von zum Schwerpunkt relativer Bewegung. Als aber Boltzmann neuerdings das Verhalten mehratomiger Gasmoleküle nach mechanischen Principien untersuchte, fand er c für ein zweiatomiges Gas (wie H, O, N) 1.22 mal so gross, als die Beobachtung ergibt; er fand durch Rechnung $k = 1.33$, welcher Werth kleiner ist, als der thatsächliche (1.405). Es ist dabei zu bemerken, dass die Annahme einer Anzahl von Atomen > 2 k noch mehr verkleinern würde und es besteht hier zur Zeit ein ungelöster Widerspruch zwischen der Erfahrung und der Theorie in ihrer jetzigen Form.

Bei dieser Lage der Dinge schien es uns angezeigt, den einfachsten Fall, welchen die Natur uns darbietet, experimentell zu untersuchen, nämlich den Fall eines Gases, welches seinem chemischen Verhalten nach ein einatomiges ist. Wir wurden durch Hrn. Baeyer darauf hingewiesen, dass das Quecksilbergas ein solches sei und haben in Folge dessen unternommen, die spezifische Wärme des Quecksilbergases zu untersuchen. Hier hat sich ein Widerspruch mit der Theorie nicht gezeigt; das Experiment hat uns genau den von der

Theorie für ein einatomiges Gas geforderten Werth $k = 1.67$ gegeben. Damit ist denn erwiesen, dass das Molekül des Quecksilbergases in Bezug auf seine theoretischen und mechanischen Eigenschaften sich genau wie ein materieller Punkt verhält. Es ist kaum nöthig, zu bemerken, dass in Bezug auf andere Eigenschaften dasselbe Molekül sich keineswegs wie ein materieller Punkt zu verhalten braucht. So lehrt z. B. ein Blick auf das von vielen hellen Linien durchzogene Emissionsspectrum des glühenden Quecksilbergases, dass das Molekül desselben in Bezug auf das Licht, welches es aussendet, sich nicht wie ein materieller Punkt verhält.

Das Detail der Versuche werden wir an anderem Orte ausführlich mittheilen; hier begnügen wir uns mit folgenden Angaben.

Das k für Quecksilbergas wurde aus der Schallgeschwindigkeit dieses Gases und diese nach der von Einem von uns früher angegebenen Methode der Staubfiguren ermittelt. Ein beiderseits verschlossenes, gut getrocknetes, völlig luftleer gepumptes Glasrohr A enthielt eine genau abgewogene Quecksilbermenge und ein wenig Kieselsäure. An dieses Rohr war ein etwas engeres B angeschmolzen, so dass es die Verlängerung von A bildet. A befand sich in einem vierfachen Kasten aus Eisenblech, welcher durch eine Reihe Bunsen'scher Brenner angeheizt wurde. Dieser Kasten enthielt ausserdem das grosse Reservoir eines Luftthermometers und, wenn bei einer unter 354° liegenden Temperatur beobachtet wurde, mehrere Quecksilberthermometer. Das aus dem Kasten herausragende Ende von B war zugeschmolzen und über dieses Ende ein langes, weites, einerseits verschlossenes Glasrohr geschoben, das ein wenig Lykopodium enthielt.

Wenn nun nach passender Regulirung der Heizvorrichtung die Thermometer im Kasten gleiche und hinreichend hohe Temperaturen anzeigten, wurde das aus A und B zusammengesetzte Rohr auf seinem dritten Longitudinalton angerieben und gleichzeitig das Luftthermometer abgelesen, sowie die Temperatur der Luft in D notirt. Die eingeführten Pulver verzeichneten dabei in den Röhren A und D bezüglich die Wellen des Quecksilbergases und der Luft so, dass hernach die Länge dieser Wellen mit grosser Schärfe gemessen werden konnte.

Sei

l Länge der Luftwelle,

l' - - - Quecksilberwelle,

t absolute Temperatur der Luft in D ,

t' - - - des Quecksilbergases in A ,

$d = 6.9788$ die Dichte des Quecksilbergases, die der Luft $= 1$ gesetzt,

k das Verhältniss $\frac{c'}{c}$ der beiden spec. Wärmen für Luft,
 k' - - - - - für Quecksilbergas,

so ist

$$k' = k \cdot \left(\frac{l'}{l}\right)^3 : \frac{\tau'}{\tau} \cdot d.$$

Wurde k für Luft nach Röntgen = 1.405 genommen, so ergab sich aus 7 definitiven Versuchen bei verschiedenen Sättigungsgraden des Quecksilberdampfes und Anwendung von drei verschiedenen Apparaten im Mittel

$$k' = 1.67$$

wobei die Resultate der einzelnen Versuche nie um 1 pCt. von diesem Werthe abwichen.

Setzt man die spezifische Wärme c bei constantem Volumen für Luft = 1, so folgt daraus c für Quecksilber

$$c = 0.60.$$

Strassburg, 9. Juli 1875.

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

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

XXIX. Ueber Dichlorbenzoësäure.

In dem vorletzten Hefte dieser Berichte (S. 113) berichtet Hr. Beilstein über eine Dichlorbenzoësäure, die er durch Chloriren der Chlorsalzsäure erhalten hat. Er vermuthet, dass dieselbe identisch sei mit der von mir und Pfeifer beschriebenen, durch Behandeln der Benzoësäure mit KCl und $KClO_3$ dargestellten Säure, aber verschieden sei von der von ihm und Kuhlberg beim Behandeln von Benzoësäure mit Chlorkalk erhaltenen Dichlorbenzoësäure. In Betreff der letzteren bemerkt Hr. Beilstein, dass ich früher angekündigt habe, die Versuche über dieselbe zu wiederholen. In der That habe ich dieselben schon vor zwei Jahren von Hrn. Thiel ausführen lassen. Dabei sind wir zu einer Säure gelangt, welche mit der durch Salzsäure und chlorsaurem Kali dargestellten Dichlorbenzoësäure vollkommen identisch ist. Ich hebe aus den Untersuchungen, die in der Dissertation des Hrn. Thiel (Freiburg i. B. 1874) niedergelegt sind, das Folgende hervor:

Genau nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg wurde Benzoësäure mit conc. Chlorkalklösung bis zur neutralen Reaction gekocht, sodann die Säure mit Salzsäure ausgefällt und noch zwei- bis

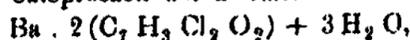
dreimal der nämlichen Behandlung unterworfen. Das dann durch Uebersättigen mit Salzsäure abgeschiedene Säuregemisch wurde nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Umkrystallisiren aus Aether in das Barytsalz übergeführt und dieses in der üblichen Weise fractionirt zur Krystallisation gebracht. Es wurden so Krystallfractionen erhalten, beispielsweise von folgenden Barytgehalten:

Krystallisation I	=	30.24	pCt. Ba.
-	II	=	29.2 - -
-	III	=	27.87 - -
-	IV	=	26.2 - -
-	V	=	26.54 - -
-	VI	=	24.2 - -

Von diesen Krystallfractionen wurden diejenigen, welche in ihrem Barytgehalt dem dichlorbenzoesäuren Baryt am nächsten kommen (in diesem Fall Krystallisation IV und V), vereinigt und durch wiederholte Umkrystallisation gereinigt. So gelangten wir zu einem Barytsalz, das bei der Analyse die folgenden Resultate ergab:

Krystallwasser	=	9.17	pCt.	9.23	pCt.,
Ba	=	26.31	-	26.71	-
Cl	=	27.19	-		-

Diese Zahlen entsprechen der Formel:



welche verlangt:

Krystallwasser	=	9.4	pCt.,
Ba	=	26.49	-
Cl	=	27.46	-

Die daraus abgeschiedene Säure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, schneeweissen, verfilzten Nadelchen, die in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind und einen Schmelzpunkt von 155—156° C. (uncorr.) zeigen.

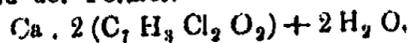
Ihre Analyse führte zu folgenden Zahlen:

C	=	43.97	pCt.	43.78	pCt.,
H	=	2.09	-	2.49	-
Cl	=	37.17	-	37.19	-

Das Kalksalz, das sich beim Erkalten seiner heissgesättigten Lösung in kleinen, kugeligen, aus concentrisch zusammengestellten Nadeln bestehenden Warzen ausscheidet, ergab bei der Analyse einen

Krystallwassergehalt von 8.11 pCt. und 8.26 pCt.,
einen Calciumgehalt von 9.70 pCt.;

genau entsprechend der Formel:



welche 7.89 pCt. Krystallwasser und 9.52 pCt. Ca verlangt.

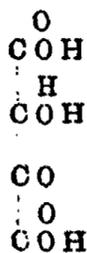
In der Voraussetzung, dass die Abweichungen im Krystallwassergehalt der von Beilstein und Kuhlberg beschriebenen Salze viel-

leicht dadurch bedingt sein könnten, dass dieselben unter anderen Verhältnissen zur Krystallisation gekommen wären, haben wir das Baryt- und Kalksalz unter verschiedenen Bedingungen umkrystallisirt, immer aber — ob wir eine heissgesättigte Lösung schnell oder langsam erkalten, oder eine kaltgesättigte Lösung über Schwefelsäure langsam eindunsten liessen — erhielten wir das Barytsalz mit $3\text{H}_2\text{O}$, das Kalkealz mit $2\text{H}_2\text{O}$ krystallisirt.

Ich weiss vor der Hand keine Erklärung für die Verschiedenheit der von Beilstein und Kuhlberg beschriebenen Untersuchungen mit den unserigen zu geben. Immerhin wäre es denkbar, dass beim Behandeln der Benzoesäure mit Chlorkalk zwei verschiedene Dichlorbenzoesäuren gebildet werden, von denen je nach Umständen bald die Eine, bald die Andere in vorwiegender Menge auftritt; ich beabsichtige, um in der letzteren Hinsicht Aufschluss zu erhalten, die Versuche noch einmal wiederholen zu lassen.

XXX. Ueber die Oxydation der Weinsäure durch Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung.

Die Produkte, welche bei der Versilberung auf kaltem Wege, wie sie Hr. Bothe (Journ. pr. Chem. 92, 191) beschrieben hat, aus der Weinsäure entstehen, sind bislang noch nicht näher untersucht worden. Theoretisch liesse sich vermuthen, dass aus der Weinsäure zunächst durch einfache Oxydation eine Alkoholacetoncarbonsäure der folgenden Struktur:

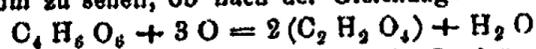


entstehen könnte, welche dann weiter unter Kohlensäureabspaltung zur Tartronsäure oxydirt würde.

Hr. Bothe giebt an, dass, wenn man den durch Fällen von Seignettesalz mit Silbersalpeter erhaltenen Niederschlag mit siedendem Wasser auszieht, beim Erkalten der vom reducirten Silber getrennten Lösung das Silbersalz einer neuen organischen Säure, welche er Oxyweinsäure nannte, entstehe. In der Vermuthung, dass diese Säure vielleicht die oben erwähnte Alkoholacetonsäure wäre, habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Wiegand zunächst dieses Salz dargestellt und untersucht. Dabei hat sich jedoch herausgestellt, dass dasselbe nichts anderes als krystallisirtes, weinsaures Silber ist; denn 0.995

Grm. desselben hinterliessen beim Glühen 0.590 Grm. metallisches Silber, also 59.3 pCt. Ag, während weinsaures Silber ebenfalls 59.3 pCt. verlangt. Als dann ein anderer Theil des Salzes durch Zerreiben mit kohlensaurer Kalilösung zerlegt war, gab die filtrirte Lösung nach dem Ansetzen mit Essigsäure reichliche Krystallisation von Weinstein.

Mit der Untersuchung derjenigen Produkte, welche nach dem Vermischen der Bothe'schen Versilberungsflüssigkeiten unter Bildung eines Silberpiegels in der Kälte entstehen, sind wir soeben beschäftigt. Einstweilen haben wir eine andere Versuchsreihe ausgeführt, um die Zersetzung der Weinsäure durch Silberoxyd beim Kochen zu studiren. Zur Erzielung möglichst einfacher und glatter Reactionen haben wir kohlensaures Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung auf Weinsäure einwirken gelassen, und zwar in den Verhältnissen, dass wir auf 1 Mol. Weinsäure 1 Ag_2CO_3 , 2 Ag_2CO_3 und 3 Ag_2CO_3 anwandten. Bei allen diesen Versuchen bildet sich jedoch Oxalsäure, und die Beobachtung dieser Thatsache führte uns dazu, das letztere Verhältniss (1 Weinsäure und 3 Ag_2CO_3) in Anwendung zu bringen, um zu sehen, ob nach der Gleichung:



der ganze Kohlenstoffgehalt der Weinsäure in Oxalsäure übergeführt werden könnte. Unsere quantitativen Bestimmungen der sich dabei bildenden Oxalsäure haben ergeben, dass das nicht der Fall ist.

1 Grm. Weinsäure, mit 3 Ag_2CO_3 in ammoniakalischer Lösung bis zur vollständigen Reduction alles Silbers gekocht, lieferte nur 0.696 Grm. Oxalsäure, während 0.012 Grm. Weinsäure unverändert geblieben war.

5 Grm. Weinsäure, in der gleichen Weise behandelt, liessen 3.45 Grm. Oxalsäure entstehen (genau dem ersten Versuche entsprechend), während 0.273 Grm. Weinsäure unverändert nachgewiesen werden konnten.

Ob bei diesen Zersetzungen Kohlensäure entsteht, haben wir noch nicht sicher festgestellt, doch ist Hr. Wiegand gegenwärtig mit Versuchen beschäftigt, welche auf eine quantitative Bestimmung der etwa entstehenden Kohlensäure abzielen.

Sicher entsteht immer in geringen Mengen eine andere organische Säure, die beim Verdunsten ihren ätherischen Lösung als dicker Syrup zurückbleibt, aber allmählich in den krystallinischen Zustand übergeht und deren Kalksalz in Wasser leicht löslich ist. Diese letztere Säure entsteht in grösserer Menge, wenn Ag_2CO_3 im Verhältniss von 2 Mol. auf 1 Mol. Weinsäure angewendet wird. Aus 1 Grm. Weinsäure entstanden bei der Zersetzung nach diesem Verhältniss 0.416 Grm. Oxalsäure, während 0.34 Grm. Weinsäure unverändert bleiben, und damit übereinstimmend, lieferte die gleiche

Zersetzung von 5 Grm. Weinsäure 2.15 Grm. Oxalsäure und 1.8 Grm. unveränderte Weinsäure.

Diese auch in quantitativer Hinsicht auffallende Zersetzung der Weinsäure hat mich veranlasst, die zersetzende Einwirkung von kohlensaurem Silberoxydammoniak auch auf andere Säuren in Betracht zu ziehen. Zunächst hat Hr. Wiegand in dieser Hinsicht die Aepfelsäure gewählt. Auch sie giebt beim anhaltenden Kochen mit dem genannten Reactiv Silberausscheidung in Form eines Spiegels; bei Anwendung von 1 Ag_2CO_3 auf 1 Mol. der Säure entwickelt sich aufs lebhafteste der charakteristische Geruch nach sich zersetzendem Aldehydammoniak, während von diesem bei dem Verhältnisse von 2 Ag_2CO_3 auf 1 Mol. Aepfelsäure auch nicht die geringste Spur entsteht.

Ausführliche Mittheilungen hoffe ich in Bälde machen zu können.
Freiburg i. B., den 10. Juli 1875.

284. Karl Heumann: Zur Flammentheorie: Die Distanz zwischen Flamme und Brenner.

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

Die Erscheinung, dass eine Gasflamme den Brennerrand, die Kerzenflamme den Docht nicht unmittelbar berührt, wurde zuerst von R. Blochmann ¹⁾ erwähnt und einer Prüfung unterzogen. Er sagt: „Betrachtet man eine Gasflamme genauer, so sieht man, dass sie sich nicht unmittelbar an die Ausströmungsöffnung anschliesst. Bei einer hell leuchtenden Flamme bildet der leuchtende Theil einen zu grossen Contrast, als dass man es hier deutlich beobachten könnte. Schraubt man aber den Gaszflusshahn kleiner, so sieht man in dem Maasse, in welchem die Leuchtkraft abnimmt, deutlicher den Zwischenraum zwischen Flamme und Brenner. Bei einem Schnittbrenner kann man es leicht durch fortgesetztes Kleinschrauben des Hahnes dahin bringen, dass dieser Zwischenraum von gleicher Höhe erscheint, wie das kleine, halbkreisförmige, nicht mehr leuchtende Flämmchen“.

Der Zwischenraum wird bedeutend vergrössert, wenn man das Leuchtgas vor der Verbrennung mit einem indifferenten Gase, wie Stickstoff, Kohlensäure etc. mischt, und es gelingt bei etwas raschem Gasstrom leicht, jene Distanz auf 10 Cm. und darüber zu bringen.

¹⁾ Ann. Ch. Pharm. Bd. 166. S. 845.

Die Flamme tanzt dann hoch über dem Brenner. Blochmann fand, dass auch bei ganz schwachem Druck die Flamme des durch indifferente Luftarten verdünnten Leuchtgases jenen vergrößerten Zwischenraum zeigte und folgerte hieraus, dass die Ursache des Abhebens der Flamme nicht der verstärkte Druck sei, der sich bei der Anordnung seiner Versuche geltend machen konnte, sondern dass die Verdünnung durch indifferentes Gas die Vergrößerung jenes Zwischenraums hervorruft.

Blochmann glaubte die Erklärung dieser Erscheinung in folgender Ansicht gefunden zu haben.

Nachdem er die Vermuthung ausgesprochen, dass nicht nur bei der chemischen Harmonika, sondern bei jeder Flamme fortwährend eine „momentane Verbrennung in ihrem untersten Theil stattfindet“, welche nur da eintreten kann, wo sich das ausströmende Gas gerade mit der richtigen Luftmenge gemischt hat, findet er die wachsende Distanz zwischen Flamme und Brenner bei Verdünnung des Leuchtgases durch inerte Luftarten in Folgendem begründet:

„Das die Brennröhre verlassende, stark verdünnte Gas mischt sich sofort mit der Luft. Die Constanz der Flamme erfordert für diese Mischung einen bestimmten Gehalt an brennbaren Gasen. Um nun aber in diesem Falle eine Mischung herzustellen, die eben so viel brennbare Gase enthält wie z. B. diejenige, die entstehen würde, wenn das Leuchtgas den Brenner ohne Beimengung eines anderen Gases verliesse, muss sich hier ein viel größeres Volum des entströmenden Gases mit Luft mischen, d. h. der Zwischenraum zwischen Brenner und Flamme muss grösser werden“.

Dieser etwas gezwungenen Erklärungsweise Blochmann's halte ich folgende Thatsachen entgegen. Ausser zwischen Flamme und Brennerkopf, zeigt sich jener Zwischenraum überall da, wo ein kalter Gegenstand die Flamme berührt. Der Zwischenraum ist um so grösser je kälter der Gegenstand ist, welchen die Flamme bespült und je grösser seine Wärmeleitfähigkeit.

Je mehr das Leuchtgas durch indifferente Gase, z. B. Kohlensäure verdünnt ist, um so grösser erscheint auch der Abstand zwischen der Flamme und einem an oder in dieselbe gehaltenen kalten Körper.

Enthält die durch Kohlensäure (z. B.) entleuchtete Flamme einen bedeutenden Ueberschuss dieses Gases, so genügt der schwächste Luftstrom, um sie auszublasen.

Ein in solche Flamme gebrachter, dicker Eisendrath reisst ein um so grösseres Loch in dieselbe je mehr Kohlensäure zugeführt wird.

Steigert man den Kohlensäurezufluss so weit, dass die aus einer horizontalen (aus Platinblech gerollten) Brennröhre austretende Flamme einige Centimeter Abstand vom Brennerende zeigt und erhitzt

dann die Platinröhre in der Nähe ihres offenen Endes durch eine Bunsen'sche Lampe, so kehrt die weit abstehende Flamme um so mehr zur Brennröhre zurück, je heisser diese wird. Glüht das Platinrohr, so legt sich die Flamme vollkommen dicht an.

Während eine durch indifferentes Gas im Ueberschuss enthaltende nicht leuchtende Flamme durch Einführung eines kalten Eisendraths auf eine grosse Strecke rings um den Drath herum erlischt, schliesst sich die Oeffnung allmählich immer mehr, wenn der Drath heisser wird. Wurde derselbe vorher glühend gemacht, so legt sich die Flamme dicht am ihn an und es bleibt kein Zwischenraum.

Bei einer stark verdünnten Flamme sind diese Erscheinungen viel auffälliger als bei der gewöhnlichen, leuchtenden Gasflamme, aber auch hier treten sie in vollständiger Deutlichkeit auf.

Alle diese Thatsachen führen zur Ueberzeugung, dass die Abkühlung der Flamme die Ursache jener Zwischenräume ist.

Weshalb dieselben bei der durch indifferente Gase stark verdünnten Flamme grösser werden, beruht nur auf deren an und für sich niedrigeren Temperatur, welche dadurch hervorgerufen wird, dass die in der Zeiteinheit zur Verbrennung gelangende Leuchtgasmenge ihre Wärme auf die grosse Quantität des inerten Gases zu vertheilen hat. Ist die Temperatur der Flamme also selbst schon niedrig, so genügt nur eine geringe Abkühlung durch den die Flamme berührenden Gegenstand, um letztern in weitem Umkreis unter die Entzündungstemperatur des Gases abzukühlen; folglich erlischt die Flamme in dieser ausgedehnten Strecke.

Wenn aus den so eben mitgetheilten Versuchen evident hervorgeht, welcher grossen Antheil die Abkühlung der Flamme bei der Bildung des besprochenen Zwischenraums hat, so wäre doch noch zu erwägen, ob die Distanz zwischen Flamme und Brenner ausser auf der Abkühlung nicht doch auch auf einer Wirkung im Sinne von Blochmann's Erklärung beruht. Dass dies jedoch nicht der Fall ist, beweist der Umstand, dass sich die Flamme an ein zum Glühen erhitztes Brennerrohr völlig anschliesst, ja sogar wenn sie aus stark durch indifferente Luftarten verdünntem Leuchtgas erzeugt wurde.

Es steht somit ausser allem Zweifel, dass bei allen diesen Versuchen die Abkühlung durch den kalten Brenner oder den in die Flamme gebrachten Gegenstand die alleinige Ursache des erwähnten Zwischenraums ist. —

Darmstadt, Laborat. des Polytechnikums, Juli 1875.

285. Ph. Zoeller und E. A. Grete: Ueber xanthogensaures Kalium als Mittel gegen Phylloxera.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Indem wir uns vorbehalten, die eingehende Untersuchung über das Verhalten der Alkali-Xanthogenate dem Boden gegenüber nächstens mitzutheilen, ergänzen wir bei der Wichtigkeit der Sache in Nachfolgenden unsere Notiz in Hest 11 dieser Berichte S. 802.

Unsere Versuche, bei welchen wir die Wirkungen der Xanthogenate auf die Pflanzenentwicklung prüften, führten zum Ergebniss, dass selbst bei zarteren, krautartigen Gewächsen, welche in einem halben Liter Boden vegetirten, ein Gramm Kaliumxanthogenat nur in der Weise schadete, dass einige derselben ihre Blätter theilweise verloren, dann aber um so kräftiger neue entwickelten. Bei Sträuchern können im Bereiche der Wurzeln 3 bis 5 Gr. untergebracht werden, ohne dass diese Menge im geringsten nachtheilig wirkt.

In den *Comptes rendus* (1875 No. 22 pag. 1340) machte Dumas die Bemerkung, das Kaliumxanthogenat sei in Frankreich für die Anwendung zu theuer wegen des hohen Alkoholpreises, ganz abgesehen von dem erforderlichen geschmolzenen Kalihydrat.

Aus der Constitution des Xanthogenates ergiebt sich aber, und der Versuch hat es vollkommen bestätigt, dass Aethylalkohol sehr leicht durch einen andern, z. B. den nur wenige Groschen kostenden rohen Amylalkohol ersetzt werden kann¹⁾.

Ausserdem zeigte sich bei unsern Versuchen die interessante Thatsache, dass bei der Darstellung der Xanthogenate die Anwendung geschmolzenen Kalis durchaus nicht nothwendig ist.

Schüttelt man nämlich conc. Kalilauge mit Amylalkohol²⁾ und mischt Schwefelkohlenstoff hinzu, so erwärmt sich bald die ganze Masse in Folge der eintretenden Verbindung, und man erhält sofort das feste, fast trockne Amylxanthogenat in der verwendbarsten Form. Die bei der Reaction auftretende Wärme ist möglichst durch Abkühlung zu mindern. Das neue Salz löst sich mit Leichtigkeit in Wasser und entwickelt für sich oder besser mit Superphosphat dem Boden einverleibt bei Zutritt von Feuchtigkeit Schwefelkohlenstoff. Dabei übt es nach unsern bisherigen Versuchen in der angeführten Menge eben so wenig einen tödtlichen Einfluss auf Pflanzen, wie das mit Aethylalkohol dargestellte.

Bei Bestimmung des Handelspreises eines chemischen Produktes kommt es nicht bloss auf die Preise der Rohmaterialien, sondern ungleich mehr auf die mehr oder minder schwierige Darstellungsweise

¹⁾ Unter Berücksichtigung des Molekulargewichtes bestimmt in den einzelnen Ländern der Preis den zu wählenden Alkohol.

²⁾ Das Verhalten der übrigen Alkohole ist durchaus das gleiche.

an. Das Kaliumsulfocarbonat ist in reinem, festen Zustande ausserordentlich schwierig darzustellen, und was von Frankreich bis jetzt im Handel erscheint, ist eine Auflösung, welche ziemlich viel Verunreinigung und nur wenige Procenta Sulfocarbonat enthält. Einem solchen Präparat gegenüber ist selbst das chemisch reine Aethylxanthogenat weit billiger; aber in gar keinem Vergleich steht der Preis des mit Fuselöl bereiteten, das nach dem Vorhergehenden durch einfaches Zusammenmischen der Rohmaterialien ohne weitere Mühe erhalten wird. So würde bei Anwendung des Amylalkohols — die Preise des Grosshandels angesetzt — sich der Preis von 100 Pfd. des festen Salzes auf circa 60 Rmrk. stellen.

Ein zweites Moment ist die Verwendbarkeit. Dass Schwefelkohlenstoff die Phylloxera¹⁾ tödtet, war längst bekannt. Als reiner Schwefelkohlenstoff in künstlich angelegten und dann verstopften Bodenlöchern angewandt wurde, tödtete er nach Prof. Köhler's Versuchen nicht allein die Phylloxera, sondern auch die Weinstöcke. Es kam daher darauf an, den Schwefelkohlenstoff in solche Form zu bringen, dass er sich bei grösstmöglicher Vertheilung im Boden in einer Stärke entwickle, welche den Pflanzen nichts schadet, dagegen die Phylloxera sicher tödtet. Beide Bedingungen erfüllen sowohl das Sulfocarbonat von Dumas, als auch unsere Xanthogenate. Ersteres jedoch enthält, wie das die Darstellungsweise und Zusammensetzung nöthig macht, das Material zu einer äusserst reichhaltigen Schwefelwasserstoffquelle in sich, weshalb seine Anwendung schon deshalb mit grosser Vorsicht und nur in sehr kleinen Portionen geschehen muss. Dann aber ist die durch die Darstellungsweise bedingte Form der Lösung sowohl für den Handel als für die Anwendung eine sehr unpraktische und störende.

Dies alles ist bei den xanthogensauren Alkalien nicht der Fall.

Sie vereinigen nicht allein alle Vorzüge des Dumas'schen Salzes in sich, sondern übertreffen dieses vor allem durch die Abwesenheit des schädlichen Schwefelwasserstoffes bei ihrer Zersetzung im Boden, ferner durch ihre leichte und billige Darstellungsweise, besonders des amyloxanthogensauren Kaliums, und endlich durch die für den Handel und die Anwendung so zweckmässige, feste Form. Das Salz mit Boden und Superphosphat gemischt, kann er in jede gewünschte oder nothwendige Tiefe gebracht werden und dort bei hinzutretender Feuchtigkeit seine Wirksamkeit äussern.

Wir empfehlen der Landwirtschaft dringend die Alkali-Xanthogenate und zwar bei allen den Pflanzen schädlichen, thierischen Para-

¹⁾ So weit unsere Beobachtungen reichen, ist der Schwefelkohlenstoff nicht bloss für die Phylloxera, sondern auch für zahlreiche andere, im Boden sich aufhaltende, kleine Feinde der Landwirtschaft tödtlich.

siten (Insecten) des Bodens versuchsweise nach obiger Vorschrift in Anwendung zu bringen. Wir sind überzeugt, die günstigsten Wirkungen werden nicht ausbleiben.

Wien, am 8. Juli 1875.

286. C. Böttiger: Ueber Brenztraubensäure.

(Eingegangen am 12. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheimer.)

Im 172. Bande der *Annalen der Chemie und Pharmacie* veröffentlichte ich eine Abhandlung, welche von einigen Zersetzungen der Brenztraubensäure handelte. Es wurde darin der Einfluss erhöhter Temperatur auf diese Säure, welche entweder mit Baryhydrat übersättigt oder nur theilweise neutralisirt war, zur Kenntniss gebracht. Ausserdem enthielt jene Abhandlung einen Abschnitt, welcher „die Zersetzung der Brenztraubensäure für sich“ bei erhöhter Temperatur zum Gegenstande hatte.

Wie man sieht, war das Studium des Verhaltens der mit Baryhydrat neutralisirten Säure übergangen worden. Dies geschah, weil Berzelius (1835) schon dem Verhalten der brenztraubensauren Salze beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösungen Erwähnung gethan und ich daran zweifelte, dass dieser Altmeister etwas übersehen haben könnte.

Beim Rückblicke auf meine oben erwähnte Abhandlung fand ich, dass diese unseren Kenntnissen noch grosse Lücken bot und sah ich mich daher veranlasst, dass Studium der Brenztraubensäure von Neuem zu beginnen. Wenn ich dies der Gesellschaft mitzuthellen mir erlaube, so geschieht es, um mir das Arbeitsfeld zu sichern, denn eine solche Arbeit nimmt auch von dem blos Wiederholenden viel Zeit in Anspruch.

In meiner Dissertation (dem Theil, welcher nicht veröffentlicht wurde) glaube ich zwei neue Säuren entdeckt zu haben, von welchen mindestens eine, meiner heutigen Auffassung nach, ein unreines Produkt war, in der oben angeführten Abhandlung stützen sich die theoretischen Betrachtungen auf das Verhalten zweier nicht bestehen könnender intermediärer Aldehyde.

Die Zersetzung der Brenztraubensäure ergab als Produkte:

a) in saurer Lösung:

Uvinsäure¹⁾, Brenzweinsäure, Kohlensäure, als nebensächlich

¹⁾ Was die Uvinsäure anlangt, so habe ich sie l. c. als neue Säure angesprochen. Dies ist sie aber in der That nicht; wie ich mich lang nach erfolgter Publication überzeugte, hat Hr. Wislicenus sie schon vor längerer Zeit unter dem Namen Pyrotitarsäure beschrieben. Ich bin Hrn. Wislicenus zu grossem Danke verpflichtet, dass er auf seine Priorität keinen besonderen Nachdruck legte, glaube ich doch darin nur seine Güte, jüngeren Leuten gegenüber, zu erkennen. Wenn irgend Jemand durch obige Veröffentlichung eine Benachtheiligung seiner Rechte erleiden sollte, so geschieht dies unabsichtlich, da mir die Literatur fehlt.

werden aufgeführt: Essigsäure und zwei wegen ihrer geringen Menge nicht genau bestimmbare Individuen.

b) in alkalischer Lösung:

Uvitinsäure, Uvitonsäure (?), Oxalsäure; Nebenprodukte: Kohlensäure, Essigsäure.

Die erneute Untersuchung hat den Zweck, den Nebenprodukten eine nochmalige Würdigung zukommen zu lassen und namentlich die Uvinsäure genauer zu charakterisiren, als dies früher geschah.

Diesen beiden Untersuchungen füge ich als dritte die Kenntnissnahme der beim Erhitzen der neutralen Lösungen des brenztraubensauren Bariums entstehenden Produkte bei. Vorläufig glaube ich darüber Folgendes mittheilen zu dürfen.

Beim Erhitzen der verdünnten, wässrigen Lösung des genau neutralen brenztraubensauren Bariums am Rückflusskühler entweicht ein Gas, welches sich als Kohlensäure zu erkennen giebt. Nach einiger Zeit hört diese Entwicklung auf, dafür scheiden sich aber in der Flüssigkeit Flocken aus. Nach zwei Stunden wurde das Kochen unterbrochen und der sich beim Erkalten der Flüssigkeit niederschlagende Theil, sowie diese selbst untersucht. Der feste Körper erwies sich als kohlenaurer Baryt. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure vom Barium befreit, das vom schwefelsauren Baryt getrennte Filtrat auf dem Wasserbade zum Syrup verdampft. Nach längerem Kochen schieden sich krystallinische Massen aus, welche ich für Brenzweinsäure halte. (Zur genauen Feststellung fehlten mir in meiner gegenwärtigen Stellung sowohl die Zeit, als auch die nöthigen technischen Hilfsmittel, dagegen kommt mir meine genaue Bekanntschaft mit den Eigenschaften dieser Säure zu statten). Neben derselben bleibt aber noch ein syrupöser Theil, dessen Natur ich einstweilen nicht näher bestimmen kann, der sich aber wahrscheinlich ebenfalls noch als Brenzweinsäure zu erkennen geben wird. Ich bemerke hierzu, dass sich beim Abdampfen der wässrigen Säurelösung jener unangenehme stechende (aldehydische?) Geruch verbreitete, welcher die Darstellung der Brenztraubensäure zu einer so lästigen Beschäftigung macht.

Diese Beobachtung bestärkt mich immer mehr in der Vermuthung, dass die in meiner Dissertation (siehe auch diese Ber. V, S. 956) als Hydravinsäure beschriebene, wirklich die von Berzelius erhaltene, amorphe Salze liefernde Säure ist, dass aber die dort als Decarbohydravinsäure angesprochene, nichts weiter als veränderte Hydravinsäure d. h. daraus durch Abspaltung von CO_2 entstandene Brenzweinsäure ist. Auch die Uvitonsäure hielt ich einstens für unreine Brenzweinsäure, meine Bemühungen, dies mit Sicherheit zu entscheiden, waren damals vergeblich. Nichtsdestoweniger glaube ich dies auch heute noch und werde hoffentlich in der erneuten Untersuchung

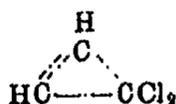
die gewünschte Lösung finden. Es kommt wesentlich darauf an, ein gut charakterisiertes, greifbares Produkt zu finden, welches erlaubt, aus sich die Entstehung der Uvinsäure, Brenzweinsäure, Essigsäure, Uvitonsäure (?), Uvitinsäure, Oxalsäure und Kohlensäure zu erklären. (Die Bildung der Oxalsäure erwies sich bei Versuchen, welche im geschlossenen Rohr ausgeführt wurden, als unwesentlich, wenigstens berechtigt ihre geringe Menge zu diesem Schluss). Dass die Brenzweinsäure (fertige) nicht Träger all dieser Umwandlungen ist, habe ich früher schon bewiesen.

Ruhrort, 11. Juli 1875.

287. A. Pinner: Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Dichlorallylen.

(Vorgetr. vom Verfasser.)

Rauchende Salpetersäure wirkt äusserst energisch auf Dichlorallylen ein, jeder Tropfen $C_3H_3Cl_2$, den man in die Säure fallen lässt, bringt darin ein heftiges Zischen hervor. Ich habe mich mit dieser Reaction, bei welcher durch die gleichzeitige oxydirende Wirkung der Salpetersäure und die Wirkung der Untersalpetersäure mehrere schwer von einander zu trennende Produkte entstehen, die je nach der kaum zu regulirenden Energie der Reaction ausserordentlich wechseln und deshalb der Erforschung unüberwindliche Schwierigkeiten darzubieten schienen, längere Zeit beschäftigt, bis es mir bei einer Operation gelang, in eigenthümlicher Weise einen Körper rein darzustellen und dadurch den Process fast vollständig aufzuklären. Obwohl die Untersuchung keineswegs abgeschlossen ist, vielmehr jetzt ein erhöhtes Interesse gewonnen hat, will ich doch die Resultate, welche ich bisher erlangt habe, veröffentlichen, weil sie mir eine Bestätigung der vor 14 Tagen aufgestellten Hypothese, dass das Dichlorallylen eine ringförmige Bindung



besitze, zu sein scheinen.

Lässt man Dichlorallylen tropfenweise in durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlte, rauchende Salpetersäure ganz langsam hineinfallen, so erhält man schliesslich eine klare Lösung, welche in vielem Wasser gegossen, ein schweres, grün gefärbtes Oel zu Boden sinken lässt. Das Wasser selbst erweist sich stark salzsäurehaltig, es ist daher ein Theil des Dichlorallylens vollständig zerstört worden. Das Oel ist mit Wasserdämpfen destillirbar, in trockenem Zustande jedoch der Destillation unterworfen, beginnt es bei ca. 120° unter Ausstossung starker, rother Dämpfe zu kochen und geht fast vollständig, stets unter VIII/II/4

dieser partiellen Zersetzung, über, während das Thermometer ununterbrochen und ohne irgendwo einen stationären Siedepunkt anzuzeigen bis gegen 200° steigt. Eine Reinigung dieses Oeles, welches einen stechenden, an Chlorpikrin erinnernden und die Augen stark angreifenden Geruch besitzt, hat mir nicht gelingen wollen. Gleichwohl wurde das Rohprodukt häufiger analysirt und dabei Zahlen erhalten, aus denen ich anfangs keinen Schluss ziehen konnte. Nachdem das Eintreten von Stickstoff in das Molekül constatirt war, wurden gefunden für C = 19.51 pCt., 19.56 pCt., 19.96 pCt., für H = 2.37 pCt., 2.57 pCt., 2.43 pCt., für N, dessen Bestimmung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft war, weil der Körper ausserordentlich leicht NO entwickelte: 10.43 pCt., 11.11 pCt. und 12.81 pCt., für Cl = 43.73 pCt. Addirt man die gefundenen Procentzahlen der vier Bestandtheile und rechnet den an 100 pCt. fehlenden Rest als Sauerstoff, so stellt sich die gefundene Menge Stickstoff zu der berechneten Menge Sauerstoff wie 1 : 2, es war demnach die Gruppe NO_2 in dem entstandenen Produkte enthalten.

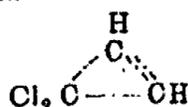
Um eine fassbare Substanz daraus zu erhalten, habe ich das Oel von einer zweiten Operation der Reduction mittelst Zinn und Salzsäure unterworfen, in der Weise, dass es mit Sn und mässig starker HCl mehrere Tage hindurch unter häufigem Schütteln zusammenblieb. Dabei verringerte sich das Volumen des Oeles zum Theil, es nahm eine hellgelbe Farbe an und liess sich nach dem Abscheiden von der Zinnsalzlösung und dem Trocknen, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden, destilliren. Es destillirte jetzt zwischen $130\text{--}200^{\circ}$, und nach einigen Fractioniren sammelten sich grössere Quantitäten zwischen $130\text{--}140^{\circ}$ und zwischen $190\text{--}195^{\circ}$ an. Der niedriger siedende Theil erwies sich stickstofffrei und enthielt 73.7 pCt. Cl, d. h. es war fast reines Trichlorpropylen $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$, welches 73.2 pCt. verlangt. Mit etwas Kalilauge behandelt siedete es bei 120° und war nun reines Trichlorpropylen (Cl gefunden 73.1 pCt, berechnet 73.2 pCt.). Demnach war der den Siedepunkt erhöhende Körper nichts anderes als ein höher gechlortes Produkt.

Der über 190° siedende Antheil erstarrte beim Erkalten zu einer kampherähnlichen Krystallmasse und besass den dem Chlorpikrin ähnlichen Geruch. Er ist in Alkohol äusserst leicht löslich und krystallisirt erst nach vollständiger Verdunstung des Alkohols. Seine Analyse kann sowohl auf ein dreifach gechlortes Nitropropan, als auch ein Nitropropylen gedeutet werden. Es erfordert

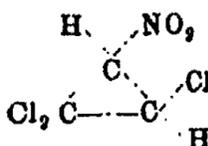
Trichlornitropropan:	Gefunden:	Trichlornitropropylen.
$\text{C}_3 = 18.7$ pCt.	19.44 pCt.	$\text{C}_3 = 18.9$ pCt.
$\text{H}_4 = 2.1$ pCt.	2.1 pCt.	$\text{H}_2 = 1.05$ pCt.
$\text{Cl}_3 = 55.3$ pCt.	56.3 pCt.	$\text{Cl}_3 = 55.9$ pCt.
$\text{N} = 7.3$ pCt.	7.65 und 7.58 pCt.	$\text{N} = 7.35$ pCt.
$\text{O}_2 = 16.6$ pCt.		$\text{O}_2 = 16.8$ pCt.

Wie man sieht, passen die gefundenen Zahlen mit Ausnahme des Wasserstoffs besser auf Trichlornitropropylen, und in der That bin ich überzeugt, dass wir es hier mit einem Propylenderivat zu thun haben. Schon beim Crotonchloral und seinen nächsten Abkömmlingen ist der Wasserstoff stets zu hoch gefunden worden, weshalb Hr. Krämer und ich Anfangs es unentschieden lassen mussten, ob das vermeintliche Crotonchloral nicht etwa Butylchloral sei, bis ein genaues Studium die Existenz des Crotonchlorals unzweifelhaft nachwies.

Unser Nitroprodukt würde sich aber noch ausserdem als Propylenderivat viel besser in das System einreihen. Wie aus der im letzten Hefte der Berichte enthaltenen Abhandlung hervorgeht, ist das Dichlorallylen wahrscheinlich



constituirt, es würde demnach das Trichlornitropropylen

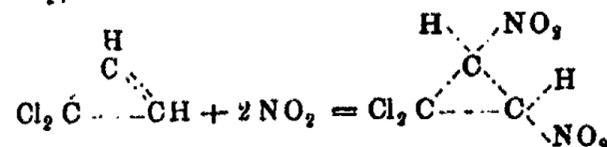


sein, wobei das Chlor durch die Zerstörung eines Theiles des Dichlorallylens geliefert wird. Eine wesentliche Stütze findet überdies die Annahme, dass wir es mit einem derivirten Propylen zu thun haben, in dem Verhalten unseres Körpers gegen Kali- oder Natronlauge. Er wird nämlich gerade so wie sämtliche bis jetzt aus dem Dichlorallylen erhaltenen Additionsprodukte durch Natronlauge unter HCl Abspaltung zersetzt und zum Allylenabkömmling zurückgeführt. Auf Zusatz von Natronlauge zu dem Nitrokörper erhält man neben Kochsalz ein bei 162° siedendes, süsslich, hinterher ein wenig stechend riechendes Oel, welches in der Analyse 23.32 pCt. C, 2.31 pCt. H, 8.34 pCt. N und 48.5 pCt. Cl ergab, während die Verbindung $\text{C}_3\text{HCl}_2\text{NO}_2$ 23.27 pCt. C, 0.65 pCt. H, 9.09 pCt. N und 46.1 pCt. Cl verlangt.

Dass das Trichlornitropropylen in dem Rohprodukt der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Dichlorallylen in der That enthalten und somit der Reduction durch Zinn und Salzsäure entgangen ist, nicht aber erst dieser Reduction seine Entstehung verdankt, habe ich ausser durch die Analyse des Rohproduktes, wenn auch von einer anderen Operation, auch dadurch zu constatiren gesucht, dass ich eine kleine Quantität des Rohproduktes, die mir noch zur Verfügung stand, direct mit Natronlauge versetzte und der Destillation unterwarf. Dabei erhielt ich ein Oel, welches ohne Zersetzung zwischen 130 und 180° siedete, und dessen von 160—180° siedender Theil in der Analyse Zahlen gab, welche deutlich auf ein Dichlornitroallylen $\text{C}_3\text{HCl}_2\text{NO}_2$

hinweisen, wengleich der Körper noch nicht in reinem Zustande erhalten war. Diese Reaction, die ich leider erst in letzter Zeit ausgeführt habe, will ich später mit grösseren Mengen Materials wiederholen, um den ganzen Process völlig aufzuklären. Es versteht sich von selbst, dass das Dichlornitroallylen durch Salzsäureabspaltung aus dem Trichlornitropropylen entstanden ist, und dass dieser Vorgang derselbe ist, wie bei fast sämtlichen Stoffen, die vom Dichlorallylen durch Addition zweier Atome oder Atomgruppen entstanden sind, welche wie bekannt durch Natronlauge meist aus C_3H_6 -Abkömmlingen wieder in C_3H_4 -Abkömmlinge zurückgeführt werden.

Ich glaube deshalb, dass der chemische Process, welcher bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Dichlorallylen sich vollzieht, zweierlei Art ist. Es werden einerseits zu dem Chlorallylen lediglich die NO_2 -Gruppen zweimal hinzuaddirt:



andererseits wird durch die Oxydation eines Theils des Dichlorallylens und die Entstehung von Chlor veranlasst, sowohl Chlor als die Nitrogruppe hinzuaddirt, so dass Trichlornitropropylen entsteht. Das entstandene Dichlordinitropropylen zersetzt sich lebhaft beim Erhitzen und verhindert somit die Reinigung des Rohprodukts, während das Trichlornitropropylen unzersetzt flüchtig ist. Zuweilen gelingt es unter Umständen, deren Aufklärung ich später versuchen werde, das einfach nitrierte Produkt in so hervorragender Menge zu erhalten, dass seine Reindarstellung gelingt, wenn auch erst durch theilweise Reduction. Wie diese Reduction bei den zwei verschiedenen Stoffen verläuft, ist vorläufig unbekannt, da ich reine Stoffe zur Reduction noch nicht habe verwenden können.

Dass wir es aber mit einem wahren Nitrokörper zu thun haben, ist, obwohl ich die Reduction mit reiner Substanz bis jetzt aus Mangel an Material nicht habe ausführen können, so doch sicher gestellt dadurch, dass zu gleicher Zeit bei der partiellen Reduction, welche ich unternahm, um eine fassbare Substanz zu erhalten, der dem Trichlornitropropylen entsprechende Amidokörper entsteht und als Zinndoppelsalz in Lösung sich befindet. Er wurde nach den üblichen Methoden (Abscheiden des Zinns durch H_2S , Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbade, wobei freilich, wie ich leider zu spät beobachtete, durch Zersetzung des salzsauren Salzes der grössere Theil der Substanz sich verflüchtigte, und Freimachen der Base durch Natronlauge) aus der Lösung gewonnen, und ich erhielt ein Oel, das in Wasser etwas löslich ist, ohne Zersetzung siedet, einen schwach ammoniakalischen

Geruch besitzt, mit HCl sich zu einem ausserordentlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol löslichen Salz vereinigt, das in feuchtem Zustande schon unter 100° in seine Componenten zerfällt, und mit PtCl₄ ein in gelben Prismen krystallisirendes, in Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösliches Doppelsalz bildet, dessen Analyse 26.25 pCt. Pt, 9.21 pCt. C, 2.52 pCt. H, 4.09 pCt. N ergab, während die Formel (C₃H₂Cl₃NH₂HCl)₂PtCl₄ 26.97 pCt. Pt, 9.81 pCt. C, 1.36 pCt. H, 3.81 pCt. N verlangt.

Auf diese Thatsachen gestützt, halte ich es vorläufig für erwiesen, dass durch die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Dichlorallylen Nitroproducte entstehen, behalte mir jedoch die Klarstellung aller noch nicht geklärten Thatsachen für später vor.

Berlin, Laboratorium der Königl. Thierarzneischule.

288. A. Pinner: Ueber Chloracrylsäureäther. Entstehung der Malonsäure aus demselben.

Zweite Mittheilung. Vorgetragen vom Verfasser.

Vor etwa einem Jahre habe ich der Gesellschaft in einer vorläufigen Mittheilung (Ber. VII, 250) einige Resultate vorgelegt, welche ich bei der Reduction der Trichlormilchsäure durch Zink erhalten hatte. Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure hatte ich nämlich nicht, wie zu erwarten war, Monochlormilchsäureäther, sondern den durch Wasserabspaltung daraus entstandenen Chloracrylsäureäther:

$C_3H_2Cl_3O_3(C_2H_5) + 4H = C_3H_2ClO_2(C_2H_5) + H_2O + 2HCl$
 bekommen. Ich hatte damals natürlich nur das Hauptprodukt untersucht und veröffentlicht. Seitdem habe ich mancherlei Erfahrungen über diese nicht uninteressante Entstehung des Chloracrylsäureäthers gesammelt. Allein da diese noch lange nicht zum Abschluss gekommen sind, so hätte ich mit der Publication mich nicht übereilt, zumal ich in der erwähnten vorläufigen Mittheilung, deren Bedeutung ja keine andere sein kann, als dass man mit einer bestimmten Reaction noch weiter beschäftigt ist, einen Schutz zu finden hoffte für die ruhige Fortsetzung meiner Arbeit. Trotzdem habe ich (leider etwas verspätet) in dem diesjährigen Aprilhefte unserer Berichte (S. 434) eine kurze Notiz unseres Petersburger Correspondenten gefunden, in welcher angegeben ist, dass Hr. Rudneff sich mit demselben Gegenstande beschäftige, obwohl er meine vorläufige Mittheilung kannte. Hr. Rudneff giebt an, dass er nicht Chloracrylsäureäther bei der Reduction des Trichlormilchsäureäthers erhalten habe, sondern Mono- und Dichlormilchsäureäther (durch einen Druck- oder Schreibfehler

steht in unseren Berichten „Chlorcrotonsäureäther“ statt „Chloracrylsäureäther“), und zwar in einer Weise, als ob er an der Richtigkeit meiner Angaben zweifelte. Aber lange bevor mir diese Notiz zu Gesicht gekommen war, hatte ich beobachtet, dass unter veränderten Bedingungen niedriger gechlorte Milchsäureäther entstehen, und dass man leicht und sicher Chloracrylsäureäther erhält, wenn man Trichlormilchsäureäther in der Wärme in etwa dem zehnten Theile seines eigenen Gewichte Alkohol löst, nach und nach granulirten Zink einwirft und von Zeit zu Zeit auch Salzsäure einleitet, so dass stets das Gemisch warm erhalten wird. Ich habe auf diese Weise aus 5 Pfund Chloralhydrat, das auf gewöhnlichem Wege zuerst in Cyanhydrat, dann in die gechlorte Milchsäure und darauf in deren Aether verwandelt worden war, ungefähr ein Pfund nahezu reinen Chloracrylsäureäthers dargestellt. Zum Ueberfluss will ich hier noch eine Analyse anführen: Erhalten wurden 44.59 pCt. C, 5.34 pCt. H und 26.08 pCt. Cl aus reiner Substanz, die Formel $C_3H_3ClO_2$ (C_2H_2) verlangt 44.61 pCt. C, 5.20 pCt. H und 26.4 pCt. Cl. In den mannichfachsten Analysen von nicht ganz reinen Substanzen ist die höchste für Wasserstoff gefundene Zahl 5.6 pCt., während der Monochlormilchsäureäther 5.9 pCt. H enthält.

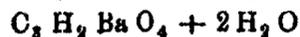
An diese Klarstellung der Thatsachen erlaube ich mir einige weitere Erfahrungen anzuknüpfen.

Bei der Destillation des Chloracrylsäureäthers im Wasserdampf wird schon ein Theil desselben verseift, die wässrige Flüssigkeit, welche über dem Chloracrylsäureäther sich befindet, reagirt stark sauer. Setzt man nach Abscheidung des Chloracrylsäureäthers zu dem sauren Wasser eine Lösung von Baryhydrat, so erhält man eine starke, weisse Fällung, deren Zusammensetzung später besprochen werden soll. In dem Wasser sind noch reichliche Mengen eines Barytsalzes gelöst. Nachdem der überschüssig zugesetzte Baryt durch Kohlensäure entfernt worden, wurde das gelöste Barytsalz in der Kälte mit Schwefelsäure zersetzt und die Säure mit kohlensaurem Zink neutralisirt und in der Kälte verdunsten gelassen, weil ich damals die Gegenwart der Hydracrylsäure vermuthete. Das Zinksalz jedoch ist sehr hygroskopisch, kann auch nur schwer und langsam getrocknet werden (es schmilzt unter Zersetzung bei etwa 120° und bei 110° verlor es noch nach 8tägigem Trocknen fortdauernd an Gewicht). Ich musste mich daher entschliessen, die Säure selbst wieder zu erhalten, zersetzte das Zinksalz mit Schwefelsäure und zog die organische Säure mit Aether aus. Nach Verdunstung des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur blieb eine etwas gefärbte Flüssigkeit zurück, die bei verachteter Destillation unter starker Kohlenabscheidung vollständig sich zersetzte, die jedoch als nahezu reine Chloracrylsäure sich erwies. (Gefunden wurden 33.92 pCt. C und 3.17 pCt. H, die Säure $C_3H_3ClO_2$ ent-

hält 33.80 pCt. C und 2.82 pCt. H.) Die Salze der Chloracrylsäure sind sämmtlich leicht löslich und zersetzen sich schon unter Abscheidung von Chlormetallen beim Abdampfen ihrer wässrigen Lösungen. Dabei habe ich jedoch bis jetzt nicht wieder die Entstehung der Acrylmilchsäure beobachtet, und muss es daher vorläufig unentschieden lassen, ob das von mir analysirte und in meiner ersten Mittheilung erwähnte Silbersalz vielleicht nur ein Gemenge von Salzen war, deren Zusammensetzung mit der eines acrylmilchsauren Silbers übereinstimmen. Spätere Versuche sollen darüber Aufschluss geben.

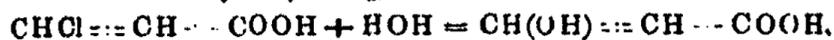
Kocht man Chloracrylsäureäther am Rückflusskühler mit Barytwasser, bis der eigenthümliche und leicht erkennbare Geruch des Aethers verschwunden ist, so nimmt dieser Process lange Zeit in Anspruch. Man erhält alsdann wiederum zum grösseren Theil ein sehr schwer lösliches Barytsalz, welches sich abgeschieden hat, und zum kleineren Theil ein leicht lösliches. Das leicht lösliche Barytsalz habe ich bis jetzt noch nicht mit den dazu nöthigen Vorsichtsmaassregeln abgedampft und deshalb es stets zersetzt. Es ist wahrscheinlich chloracrylsaurer oder vielleicht auch acrylmilchsaurer Baryt. Das schwer lösliche Barytsalz dagegen giebt nach seiner Zersetzung mit Schwefelsäure und Ausziehen der Säure mit Aether eine in schönen, flachen Prismen krystallisirende Säure, deren Schmelzpunkt ich bei ca. 138° fand und deren Untersuchung ihre Identität mit der gewöhnlichen Malonsäure unzweifelhaft erwies. Ihre Analyse ergab vor Allem das Nichtvorhandensein von Chlor, dann 34.61 pCt., 34.53 pCt. und 34.6 pCt. C, 4.31 pCt., 4.16 pCt., 4.21 pCt. H, Malonsäure verlangt 34.61 pCt. C und 3.84 pCt. H. Der Schmelzpunkt derselben ist zu 132° von Heintzel und zu 140° von Desaignes angegeben. Um die Identität meiner Säure mit der Malonsäure zu constatiren, habe ich einige Salze derselben dargestellt. Das Ammoniumsalz ist ein zerfliessliches, in langen, strahligen Nadeln krystallisirendes Salz. Das Silbersalz ist ein weisses, körnig krystallinischer Niederschlag, der durch kochendes Wasser sich nicht verändert und in sehr geringer Menge sich zu lösen scheint. Es ergab 11.49 pCt. C, 0.95 pCt. H und 67.6 Ag. (Die Silberbestimmung ist nicht durch Verpuffung ausgeführt, weil die Verpuffung so schnell und plötzlich vor sich geht, dass ein Verlust kaum unvermeidlich ist, sondern durch Auflösen des Salzes in Salpetersäure und Fällen mit H Cl.) Das malonsaure Silber $C_3H_2Ag_2O_4$ enthält 11.32 pCt. C, 0.63 pCt. H und 67.6 pCt. Ag. Namentlich aber ist das Barytsalz charakteristisch. Es ist ein sehr schwer in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser lösliches und daraus in kleinen, dicken Prismen, die zu einer Decke sich verfilzen, krystallisirendes Salz, welches zwei Mol. H_2O enthält, von denen es ein Mol. schon bei 100°, das andere noch nicht bei 150° verliert. Dieses Barytsalz ist dasselbe, welches ich oben als das schwer lösliche bezeichnet habe, und ich habe es,

da ich damals an die Entstehung der Malonsäure aus Chloracrylsäureäther in keiner Weise denken konnte, wiederholentlich analysirt. Diese Analysen waren bereits ausgeführt, als ich die erste vorläufige Mittheilung der Gesellschaft machte, sind jedoch nicht erwähnt worden, weil ich damals mit ihnen nichts anzufangen wusste. Ich hatte erhalten für das luftrockene Salz 12.65 pCt. und 13.19 pCt. C., 2.45 pCt. und 2.3 pCt. H, 50.2 pCt. und 49.65 pCt. Ba, die Formel



verlangt 13.1 pCt. C, 2.2 pCt. H und 49.8 pCt. Ba; für das zwischen 110° und 140° getrocknete Salz hatte ich erhalten 6.29 pCt. und 5.74 pCt. H₂O, ferner 14.13 pCt. C, 1.23 pCt. H und 53.37 pCt. Ba; das Salz (C₃ H₂ Ba O₄ + H₂O) + H₂O entlässt der Theorie zufolge, 6.5 pCt. H₂O und enthält alsdann 14.01 pCt. C, 1.55 pCt. H und 53.3 pCt. Ba. Finkelstein, welcher zuletzt die Salze der aus Cyaneessigsäure dargestellten Malonsäure untersucht hat, giebt für das Barytsalz derselben die nämlichen Eigenschaften an.

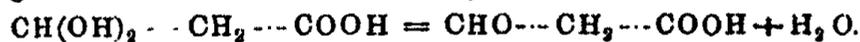
Es tritt jetzt die Frage an uns heran: wie lässt sich die Entstehung der Malonsäure nach den jetzt geltenden Anschauungen erklären. Meiner Ansicht nach findet folgender Process statt. Nach oder mit der Verseifung des Chloracrylsäureäthers wird auch das Chlor desselben durch Hydroxyl ausgetauscht:



es entsteht demnach Acrylmilchsäure. Diese jedoch scheint sehr unbeständig zu sein, sie addirt wieder ein Molekül Wasser:



d. h. es entsteht der Aldehyd der Malonsäure, denn die zwei Hydroxyle, die sich für einen Augenblick an einem Kohlenstoff befinden, geben unter Wasseraustritt die Aldehydgruppe:



Dieser Aldehyd, welcher das Homologon der Glyoxylsäure wäre, dessen Darstellung ich bis jetzt vergebens versucht habe, den ich aber doch noch zu fassen hoffe, scheint ausserordentlich leicht oxydabel zu sein und in seine Säure, die Malonsäure, überzugehen. Als ich einmal versuchte, Chloracrylsäureäther mit Wasser in geschlossener Röhre zu verseifen, zeigte sich beim Oeffnen der Röhre ein sehr starker Gasdruck, und der Inhalt der Röhre liess beim Verdampfen auf dem Wasserbade kaum einen nennenswerthen Rückstand. Die Versuche zu seiner Erlangung werden natürlich unter veränderten Bedingungen fortgesetzt.

Brom wirkt auf Malonsäure heftig ein. Bei Gegenwart von Wasser wird der grössere Theil oxydirt und in Kohlensäure und Tribromessigsäure zerlegt. Bei Abwesenheit von Wasser dagegen scheint

Monobrommalonsäure zu entstehen, die ich bis jetzt nicht in krystallisirtem Zustande habe erhalten können und vorläufig noch nicht weiter untersucht habe. Beim Kochen mit Barytwasser wird dieselbe unter Erzeugung von Brombarium in Oxymalonsäure $C_3H_4O_6$, dem niederen Homologen der Aepfelsäure zerlegt, wie aus ihrem unlöslichen Barytsalze, dessen Barytgehalt ich zu 53.91 pCt. gefunden habe ($C_3H_2BaO_5$ enthält 53.72 pCt. Ba), hervorgeht. Ich möchte jedoch diese Thatsachen noch nicht als definitiv hingestellt haben, will vielmehr, da der bei weitem grössere Theil des Chloracrylsäureäthers, welchen ich dargestellt habe, mir noch zur Verfügung steht und ich so mir grössere Mengen von Malonsäure mit Leichtigkeit verschaffen kann, die Einwirkung von Brom genauer studiren, um nicht nur die Oxymalonsäure, sondern auch die der Asparaginsäure entsprechende Verbindung der C_3 -Reihe daraus darzustellen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich den Dichlormilchsäureäther als eine bei $219 - 221^\circ$ unter geringer Zersetzung siedende Flüssigkeit gefunden habe, wenn ich ihn auch nicht ganz rein darzustellen vermochte, da sich derselbe nur in sehr untergeordneter Menge bildet und zwar bei unvollendeter Reduction, wenn zugleich unzersetzter Trichlormilchsäureäther noch vorhanden ist. Gefunden wurden 31.4 pCt. C, 4.0 pCt. H und 39.5 pCt. Cl, die Verbindung



enthält 32.1 pCt. C, 4.3 pCt. H und 38.0 pCt. Cl. Die Anwesenheit einer geringen Quantität von Trichlormilchsäureäther geht aus der angeführten Analyse mit Sicherheit hervor.

Berlin, Laborat. der Kgl. Thierarzneischule.

289. P. Weselsky: Ueber neue Derivate des Phloroglucins.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Der Eintritt der Ferien verhindert mich, die Untersuchung einiger Verbindungen zu vollenden, welche eine interessante Zusammensetzung zu haben versprechen und vielleicht als Repräsentanten von neuen Gruppen ähnlicher Verbindungen betrachtet werden können.

1. Wenn man stark verdünnte, wässrige Lösungen von Phloroglucin und salpetersaurem Anilin (oder Toluidin) mischt, und hierauf eine Lösung von salpetersaurem Kali hinzubringt, so beobachtet man, wie sich aus den anfangs klaren, weiterhin sich trübenden und bräunlichgelben, dann orangeroth werdenden Flüssigkeiten fast einoberrothe Niederschläge abscheiden, welche die neuen Verbindungen im

rohen Zustände darstellen, aus denen durch Behandlung mit siedendem Weingeist dieselben in rothen Krystallwarzen erhalten werden können.

2. Aehnliche, sogleich krystallinisch sich ausscheidende Verbindungen erhält man, wenn man weingeistige Lösungen von Diazoamidobenzol (oder Toluol) mit einer weingeistigen Lösung von Phloroglucin mischt, dann gelinde erwärmt und hinstellt. Die Flüssigkeiten verändern zunächst ihre Farbe, trüben sich dann und erstarren weiterhin zu einem Krystallbrei, welcher auf einem Filter solange mit kaltem Weingeist gewaschen wird, bis dieser nur sehr schwach gelb gefärbt abläuft. Nach dem Trocknen hat man dann verfilzte, sich in zusammenhängenden Massen von Papier ablösende Haufwerke feiner Kryställchen von dunkel morgenrother Farbe, welche beim Zerdrücken mit einem glatten Pistill einen grünen Metallglanz annehmen. Sie lösen sich in etwas grösserer Menge nur in siedendem Weingeist; mit Leichtigkeit ferner in Alkalien und sind aus dieser rothen Lösung durch Säuren wieder abscheidbar. Auch concentrirte Schwefelsäure löst sie, wie es scheint, ohne sie zu zersetzen.

Ich wollte mir durch diese vorläufige Mittheilung bloss die weitere Untersuchung sichern, und werde bald in der Lage sein, den Gegenstand weiter zu verfolgen, um die Constitution dieser Verbindungen aufzuklären.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz, den 12. Juli 1875.

290. C. Loring Jackson: Ueber eine neue Base aus dem Nachlauf des Anilins.

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

(Vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Durch die Güte des Hrn. Prof. Hofmann habe ich Gelegenheit gehabt, ein Nebenprodukt der Anilinfabrikation zu untersuchen, welches man den Nachlauf des Nachlaufes des Anilins nennen könnte. Es waren die letzten Antheile, welche bei der Destillation einer grossen Menge von ganz hochsiedenden Anilinölen in den Werkstätten der HH. Martius und Mendelssohn-Bartholdy in Rummelsburg bei Berlin erhalten wurden.

Die Substanz — eine schwarze, theerartige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch — wurde unter gelindem Erwärmen in Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, und von schwarzen Oelen mittelst mehrerer nasser Papierfilter befreit. Die so erhaltene

Flüssigkeit wurde alsdann nach dem Einengen mit festem Natriumhydrat versetzt. Das in Freiheit gesetzte, oben aufschwimmende Oel fing bei 220° an zu kochen, schliesslich stieg die Temperatur weit über die Grenze des Quecksilberthermometers. Die niedrigeren Fractionen, meistens aus Xylidin und seinen Homologen bestehend, wurden nicht näher untersucht. Die Fraction von 280° bis 320° lieferte mit verdünnter Schwefelsäure schwerlösliches schwefelsaures Naphtylamin und ein schwarzes Oel, welches durch Waschen mit Alkohol von dem Salz getrennt wurde. Dieses Oel, welches nach dem Verdunsten des Alkohols wieder erhalten wurde, gab mit starker Salpetersäure eine feste krystallinische Masse, welche durch Auflösen in Wasser, Wiederfällen der wässrigen Lösung mit Salpetersäure und nachherige Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt wurde. Die so erhaltenen weissen Nadeln erwiesen sich als das Nitrat einer neuen Base von der Formel $C_{13}H_{13}N = C_{13}H_{11}NH_2$.

Die freie Base fällt in Gestalt weisser Flocken, wenn man eine Lösung des Nitrats mit Natronlauge versetzt. Sie ist in Alkohol und Aether löslich, und liefert beim Abdampfen des Lösungsmittels ein braunes Oel. Mit Chloroform und alkoholischem Kaliumhydrat giebt sie einen dem des Isocyanphenyls ähnlichen Geruch, ein Verhalten, durch welches sie sich als ein primäres Amin ausweist.

Das Nitrat $C_{13}H_{11}NH_2, HNO_3$ krystallisirt in sternförmig gruppirten weissen Nadeln, die schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, fast unlöslich in Salpetersäure sind. Eine Verbrennung gab $C = 63.38$, anstatt 63.41; $H = 5.66$, anstatt 5.69. Mit Salpetersäure erhitzt wird das Nitrat in einen rothen, dem Rosanilin ähnlichen Körper verwandelt. Wegen Bildung dieses Körpers ist es sehr schwer das Nitrat ganz weiss zu erhalten.

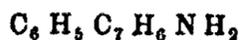
Das Sulfat krystallisirt in runden Aggregaten von weissen Nadeln, es ist sehr löslich in Wasser.

Das Chlorid $C_{13}H_{11}NH_2, HCl$ krystallisirt aus einer wässrigen etwas sauren Lösung in langen, platten, weissen Nadeln, welche in Wasser und Alkohol löslich, in starker Salzsäure fast unlöslich sind. Die neutrale Lösung scheint sich durch Erhitzen zu zerlegen. Eine Verbrennung gab $C = 70.04$, anstatt 71.07, $H = 6.06$, anstatt 6.37.

Das Platinsalz $(C_{13}H_{11}NH_2, HCl)_2, PtCl_4$ wurde durch Mischung starker Lösungen des Chlorids und Platinchlorids erhalten. Es bildet fächerartige Gruppen von halbcentimeterlangen, hellgelben Nadeln. Diese sind in Wasser etwas löslich, noch mehr aber doch immer schwierig, in Alkohol; die alkoholische Lösung zersetzt sich beim Eindampfen. Die Analyse gab $Pt = 25.39$, anstatt 25.36, $C = 38.78$, anstatt 40.08, $H = 3.82$, anstatt 3.59.

Eine Acetverbindung wurde durch Behandlung der Base mit Acetylchlorid dargestellt. Sie krystallisirt in weissen Nadeln, Schmelzpunkt 114.2° , sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Analyse einer sehr unvollkommen gereinigten Substanz gab Zahlen, welche annähernd auf die erwartete Formel $C_{13}H_{11}NHC_2H_5O$ hindeuten.

Die Base ist wahrscheinlich ein Amidotolylphenyl



aber wegen der kleinen mir zur Verfügung stehenden Menge Substanz war es unmöglich, ihre Constitution festzustellen. Ich bin eben mit der synthetischen Darstellung eines Amidotolylphenyls, welches identisch oder isomer mit dieser Base sein muss, beschäftigt und hoffe der Gesellschaft bald eine weitere Mittheilung über diesen Gegenstand zu machen.

291. C. Liebermann: Ueber Emodin.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Begleiter der besser bekannten Pflanzenfarbstoffe zu untersuchen bietet deshalb Interesse, weil sie sich häufig zum Hauptfarbstoff wie Nebenprodukte einer Reaction verhalten. So sind mindestens vier Krappfarbstoffe Oxyanthrachinone und stehen in einfachen genetischen Beziehungen zu einander. Ich habe deshalb die Gelegenheit benutzt, welche eine in grösserem Maassstab in Hrn. Trommsdorff's Fabrik stattfindende Darstellung von Chrysophansäure bot, den von Warren de la Rue und Müller entdeckten Begleiter dieser Substanz im Rhabarber, das Emodin, näher zu untersuchen. Trotz des geringen Gehalts der Wurzel an Emodin (nach Hrn. Trommsdorff's gefälliger Mittheilung ca. 2 pCt. der gleichzeitig auftretenden Chrysophansäure), welcher mich nöthigte, die Untersuchung mit 12 Gr. Substanz auszuführen, verdient diese Verbindung wegen ihrer grossen und charakteristischen Krystallisationsfähigkeit, sowie ihrer scharf ausführbaren Trennung von der Chrysophansäure einige Beachtung.

Vor längerer Zeit haben Graebe und ich die Chrysophansäure ihrer Zinkstaubreaction zufolge für ein Anthracenderivat und zwar für ein isomereres Alizarin erklärt. Beim Erhitzen von Emodin mit Zinkstaub erhielt ich nun (beiläufig 25 pCt.) eines dem Anthracen durchaus ähnlichen Kohlenwasserstoffs. Die Aehnlichkeit erstreckte sich auf Sublimation, Löslichkeit, Krystallisation und Bildung einer rothen Pikrinsäureverbindung. Der Schmelzpunkt lag wie der nicht absolut reinen

Anthracens bei 205°. Die Oxydation mit Chromsäure ergab eine weisse, in conc. $\text{SO}_4 \text{H}_2$ lösliche Verbindung, die beim Erhitzen der Mischung nur langsam in eine beim Schmelzen mit Kali die Alizarinreaction gebende Saifosäure überging. Während alle diese Eigenschaften den Kohlenwasserstoff als Anthracen erscheinen liessen, konnte auffälliger Weise der Schmelzpunkt des muthmaasslichen Anthrachinons nie richtig bei 275° erhalten werden, sondern lag unscharf zwischen 160°—180°. Der oftmals wiederholte Versuch ergab stets dasselbe Resultat; erst durch längeres Kochen des Oxydationsproduktes mit conc. $\text{SO}_4 \text{H}_2$ und Ausfällen des unangegriffenen Restes erhielt man etwas reines Anthrachinon. Es blieb hiernach zunächst zweifelhaft, ob eine geringe Beimischung diese Abweichung vom Anthracen bedinge.

Falls das Emodin sich vom Anthracen ableitete, war es den vorhandenen Analysen nach am wahrscheinlichsten als ein isomeres Purpurin aufzufassen. Doch geben de la Rue und Müller's Analysen (gef. 63.69 und 66.57 pCt. C. und 4.07 und 4.13 pCt. H.), ebenso wie Rochleder's (gef. 66.63 und 66.47 pCt. C. und 4.29 und 4.27 pCt. H) im Durchschnitt 1 pCt. C und 1 pCt. H zu viel für die Formel $\text{C}_{14} \text{H}_8 \text{O}_5$ (ber. 65.62 pCt. C und 3.04 pCt. H) während Skraup, welcher letzthin von Trommsdorff bezogenes Emodin analysirte 65.89 pCt. und 66.05 pCt. C und 3.93 pCt. und 4.04 pCt. H, also eine, wenn auch geringere, Abweichung nach derselben Richtung fund. De la Rue und Müller berechneten aus ihren Analysen die Formel $\text{C}_{40} \text{H}_{30} \text{O}_{13}$, ohne sie für die wahre Molekulargrösse des Emodins zu halten, während Skraup die Formel $\text{C}_{32} \text{H}_{24} \text{O}_{11}$ aufstellt.

Eine Analyse des aus Eisessig krystallisirten Emodins ergab mir zuerst mit Skraup's übereinstimmende Zahlen. Als ich aber die Substanz länger und höher trocknete, erhielt ich in fast genauer Uebereinstimmung mit de la Rue und Müller und Rochleder die Zahlen 66.80 und 66.67 pCt. C und 3.93 und 3.80 pCt. H.

Uebereinstimmend weisen die Zahlen aller Analysen nach, dass das Emodin kein isomeres Purpurin sein kann.

Die Behandlung des Emodins mit Essigsäureanhydrid ergab je nach der Einwirkungstemperatur zwei verschiedene Verbindungen: eine aus Eisessig in goldgelben Blättchen krystallisirende vom Schmelzpunkt c. 180°; die andere, welche das Endprodukt der Acetylierung bildet, in bei c. 190° schmelzenden, hellgelben Nadeln krystallisirt. Beide gehen durch Erwärmung mit Alkali leicht in Emodin zurück. Ihre Zusammensetzung entspricht nicht der acetyilirten Purpurine.

Dagegen entsprechen die Analysenzahlen des Emodins so scharf der Formel $\text{C}_{15} \text{H}_{10} \text{O}_5$ (ber. 66.67 pCt. C und 3.70 pCt. H), dass es zu verwundern ist, dass nicht schon de la Rue und Müller zu dieser einfacheren Formel gelangt sind; und dann erweisen sich obige Acetylverbindungen als mono- und triacetylirtes Emodin:

$C_{15}H_9(C_2H_3O)_3O_3$ ber. 65.38 pCt. C und 3.84 pCt. H
gef. 65.16 pCt. C und 4.08 pCt. H

und

$C_{15}H_7(C_2H_3O)_3O_3$ ber. 63.89 pCt. C und 4.04 pCt. H
gef. 63.97 pCt. C und 4.32 pCt. H.

Danach unterscheidet sich das Emodin vom Purpurin durch die Zusammensetzungs-differenz (H_2), es enthält also ein H des Purpurins durch CH_3 ersetzt. Dies H-Atom kann nur dem Kohlenwasserstoffrest angehören, da sämtliche Hydroxylwasserstoffe durch Acetyl ersetzbar sind. Demnach muss sich das Emodin nicht vom Anthracen, sondern vom Methylantracen ableiten.

Eine Bildung von Anthracen aus Methylantracen in der Glühhitze der Zinkstaubreaction wäre nun freilich leicht denkbar und findet auch vielleicht theilweise statt; es war nun aber zu versuchen, ob der Kohlenwasserstoff sich im Wesentlichen als Methylantracen erkennen lasse.

Analyse und Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs oder seines Chinons können wegen der sehr geringen Differenz in der Zusammensetzung wie in den Eigenschaften dieser methylylirten von den nicht methylylirten Verbindungen, namentlich bei Mangel grösserer Substanzmengen zu keiner sicheren Entscheidung führen. Dagegen muss Methylantracen, wie dies auch für das von Weiler und Fischer vor Kurzem künstlich dargestellte bekannt ist, unter günstigen Bedingungen (bei geeigneter Stellung des Methyls) bei der Oxydation eine Anthrachinoncarbonsäure also eine Substanz geben können, für welche das Anthracen unter gleichen Bedingungen kein Analogon liefert.

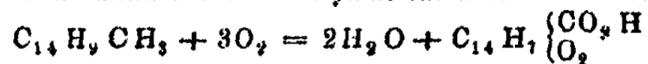
In der That löst sich das durch Oxydation des Emodin-Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure in Eisessig erhaltene Produkt theilweise in Ammoniak, und diese Lösung lässt auf Zusatz von Salzsäure eine Säure in weissen, gallertartigen Flocken fallen. Der in Ammoniak unlösliche Rückstand giebt bei erneuter Oxydation neue Mengen Säure; doch gelang es nie ihn ganz zu verwandeln; der geringe, bei heftiger Oxydation schliesslich bleibende Rückstand besteht aus Anthrachinon.

Die Säure erweist sich als Anthrachinoncarbonsäure. Sie schmilzt gegen 250° und sublimirt unzersetzt. In Alkalien ist sie löslich, ein kleiner Ueberschuss an Kali oder Natron bewirkt sofortiges Ausfallen des flockigen Alkalisalzes. Barytwasser giebt ein unlösliches Bariumsalz. Mit Zinkstaub giebt sie in alkalischer Lösung die rothgelbe Farbreaction. Leitet man ihren Dampf über eine glühende Asbestschicht, so liefert sie prachtvolle Nadeln von Anthrachinon (Schmp. 277°). Ihre Zusammensetzung ist $C_{15}H_8O_4$ (gef. 71.81 pCt. und 3.70 pCt. H, ber. 71.43 pCt. C. und 3.18 pCt. H).

Die Säure ist in allen Beziehungen mit der von Fischer beschriebenen Anthrachinoncarbonsäure, mit welcher ich sie direct zu vergleichen Gelegenheit hatte, identisch. Früher nicht beobachtete

Einzelheiten, wie das Ausfallen durch Alkaliüberschuss habe ich genau in derselben Weise an Fischer's Säure constatirt. Von der von mir und v. Rath beschriebenen, weicht sie durch die Unlöslichkeit des Barymsalzes ab.

Die Säure kann nur aus Methylantracen nach der Gleichung:

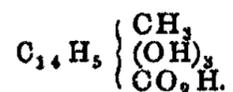


entstanden sein. Ob schon in der Zinkstaubreaction ein Theil des Methylantracens sein Methyl verliert, oder ob dies erst bei sehr energischer Oxydation stattfindet, worauf die Anwesenheit von Anthrachinon im Oxydationsprodukt hinweist, habe ich bisher nicht sicher ermitteln können.

Das oben angeführte Verhalten des Kohlenwasserstoffs erklärt sich nun leicht, doch will ich erwähnen, dass die dort erwähnte Alizarinreaction nicht allein von Anthrachinon, sondern auch von der Carbonsäure herrührt, wovon ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugt habe.

Durch Behandlung der alkoholischen Lösung des Kohlenwasserstoffs mit Salpetersäure habe ich auch Methylanthrachinon dargestellt und es bei qualitativer Prüfung den Angaben Fischer's entsprechend gefunden.

Demnach ist das Emodin ein Trioxymethylanthrachinon von der Formel



Die Frage lag nun nahe, ob die Chrysophansäure wirklich ein Anthracenderivat sei, oder nicht gleichfalls vom Methylantracen abstamme. Wenn Graebe und ich damals Methylantracen oder ein Gemisch desselben mit Anthracen erhielten, so konnten wir es nach dem damaligen Stand der Kenntnisse, der geringen Menge Materials und der äussersten Aehnlichkeit beider Verbindungen nur für Anthracen ansehen. Die von uns veröffentlichten Analysen von Anthracen aus Chrysophansäure liegen dem Methylantracen ebenso nahe als dem Anthracen. Ich habe bereits einige Daten in Händen, welche die Ansicht, dass Chrysophansäure Bioxymethylanthrachinon sei sehr wahrscheinlich machen, und werde darüber demnächst gemeinschaftlich mit Hrn. O. Fischer berichten.

Berlin, Org. Laborat. der Gewerbe-Akademie.

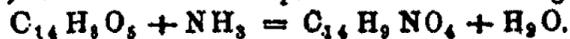
292. C. Liebermann und O. Fischer: Ueber die Umwandlung von Oxyanthrachinonen in einander.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Seitdem durch eine ganze Reihe von Synthesen eine grosse Zahl von Oxyanthrachinonen bekannt geworden ist, unter denen sich viele Isomere befinden und namentlich seit man weiss, dass wichtige, wie die färbenden, Eigenschaften dieser Verbindungen von der Stellung ihrer Hydroxyle abhängen, ist die Erforschung dieser Stellungen und somit auch die Zusammengehörigkeit der einzelnen Verbindungen unter einander von besonderem Interesse geworden. Auch ist zur Aufklärung derselben schon Einiges geschehen; so wurde z. B. bereits von Graebe und dem Einen von uns Monoxyanthrachinon in Alizarin, von de Lalande Alizarin in Purpurin, von Baeyer Chinizarin in Purpurin verwandelt. Vor Kurzem hat der Eine von uns gemeinsam mit H. Troschke einen allgemeiner erscheinenden Weg für den allmählichen Abbau der Oxyanthrachinone angegeben, auf welchem man vom Alizarin durch Alizarinamid zum Monoxyanthrachinon gelangte.

Als Fortsetzung dieser Versuche haben wir zunächst die Einwirkung des Ammoniaks auf Purpurin studirt.

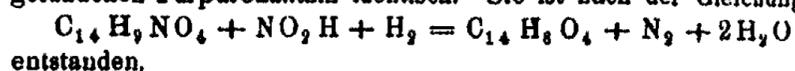
Erhitzt man sublimirtes Purpurin¹⁾ mit wässrigem Ammoniak einige Stunden bei 150°. so entsteht ein durch Säure in violetten Flocken ausfällbares Purpurinamid. Es ist offenbar dieselbe Verbindung, welche schon Schützenberger und Stenhouse in Händen hatten, die ihnen jedoch wegen ungenügender Reinheit einen zu niedrigen N-Gehalt ergab. Man reinigt und trennt sie von unverändertem Purpurin durch Barytwasser; nur das Salz des Purpurinamids geht mit purpurner Farbe in Lösung. Die purpurrothe Farbe dieser Lösung steht zu der violetten des Alizarinamidbariums in derselben Beziehung wie die der alkalischen Lösung des Purpurins und Alizarins. Nach Fällen mit Säure und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Substanz leicht rein in braungrünen, metallisch-glänzenden Nadeln. Sie haben die Zusammensetzung $C_{14}H_9NO_4$ (gef. 65.42 und 65.94 pCt. C, 4.07 pCt. H und 5.96 pCt. N, ber. 65.88 pCt. C, 3.53 pCt. H und 5.49 pCt. N) und bilden sich entsprechend der Gleichung:



Beim Durchleiten von salpetriger Säure durch kochende alkoholische Purpurinamidlösung erhält man unter Entweichen von N eine durch Sublimation zu reinigende Verbindung, welche die Zusammensetzung eines Dioxyanthrachinons besitzt (gef. 69.80 pCt. C und 3.54 pCt. H, ber. 70.00 pCt. C und 3.33 pCt. H).

¹⁾ Im Allgemeinen verwendeten wir käufliches Purpurin, das vorher von in Baryt löslichen Verbindungen befreit wurde. Man erhitzt dann zur Zerstörung der fremden Substanzen auf 200° statt 150°.

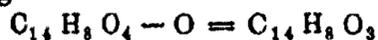
Sie ist leicht mit gelber Farbe in Alkohol, gelbroth in Barytwasser löslich und färbt Beizen nicht an. Sie sublimirt in langen, gelbrothen Nadeln und ist mit dem zuerst von Schützenberger im Krapp aufgefundenen Purpuroxanthin identisch. Sie ist nach der Gleichung:



Schon früher hat Schützenberger diese Verbindung künstlich aus Purpurin durch Reduction mit Zinnsalz in alkalischer Lösung erhalten, und neuerdings hat Rosenstiehl sie durch Oxydation in Purpurin übergeführt. Nachdem Baeyer vor Kurzem auf einem neuen Wege gezeigt hat, dass die drei Hydroxyle des Purpurins sich in demselben Benzolkern befinden, beweisen diese Bildungen und Umwandlungen des Purpuroxanthins übereinstimmend, dass dasselbe das dritte Bioxyanthrachinon ist, dessen beide Hydroxyle sich im nämlichen Kern befinden. Wir haben dies weiter durch Oxydation der Verbindung mit Salpetersäure bestätigt, indem wir hierbei, neben harziger Substanz und Oxalsäure, Phtalsäure erhielten.

Schützenberger's schöne Reaction zur Ueberführung von Purpurin in Purpuroxanthin ist merkwürdigerweise, vielleicht wegen ihres unerwarteten Verlaufs, bisher weniger als sie es verdient beachtet worden. Wir haben aus mittelst derselben leicht Purpuroxanthin verschaffen können, das sich nach Lösen in Baryt, Fällen mit Säure und Sublimiren als fast rein erwies (gef. 70.49 pCt. und 3.60 pCt. H, ber. 70.00 pCt. C und 3.33 pCt. H). Die Acetylverbindung, welche in hellgelben, bei 183 — 184° schmelzenden Nadeln krystallisirt ($\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}_4$ gef. 66.80 pCt. C und 3.89 pCt. H, ber. 66.67 pCt. C und 3.74 pCt. H) haben wir deshalb dargestellt, weil Rosenstiehl die Identität des Purpuroxanthins mit Perkins noch immer nicht genügend aufgeklärter Anthraflavinsäure vermuthet. Da Acetylanthraflavinsäure jedoch nach Perkin bei c. 228° schmilzt, so sind beide Verbindungen nicht identisch.

Die Reduction mittelst Zinnchlorür in alkalischer Lösung haben wir auf andre Oxyanthrachinone auszudehnen versucht, bisher aber nur beim Alizarin Resultate erhalten, welches Monooxyanthrachinon (gef. 75.16 pCt. C und 3.64 pCt. H, ber. 75.00 pCt. C und 3.57 pCt. H) nach der Gleichung:



liefert. Die Ausbeute ist jedoch ungenügend, weil das Alizarin der Hauptmenge nach in sein Wasserstoffadditionsproduct übergeführt wird.

Auch die Amidirung ist schwierig allgemein durchzuführen. Purpuroxanthin giebt eine Amidverbindung $\text{C}_{14}\text{H}_7(\text{NH}_2)\text{O}_3$ (gef. 69.45 pCt. C und 4.01 pCt. H, ber. 70.29 pCt. und 3.87 pCt. H) auf der es uns bisher nicht gelang die Amidgruppe zu eliminiren. Monooxyanthrachinon wird nicht mehr in eine Amidverbindung verwandelt,

sondern bleibt unverändert. Dagegen geht die Chrysophansäure derartige Verbindungen ein, über welche wir demnächst weitere Mittheilung machen werden.

Berlin, Organ. Labor. d. Gewerbe-Akademie.

293. P. von Rakowski und W. Leppert. (Berichtigung.)

(Eingegangen am 17. Juli.)

Erst nach Veröffentlichung unserer Notiz „Ueber Hydrochinon-carbonsäure“ haben wir bemerkt, dass wir die Arbeit von Demole¹⁾ „Zur Frage der Umlagerungen in der aromatischen Reihe“ übersehen haben, und beeilen wir uns zu erklären, dass Demole schon vor unserer Arbeit die Frage, ob bei Oxysalicylsäure durch Erhitzen Umlagerungen auftreten, experimentell behandelt, und zuerst constatirt hat, dass Oxysalicylsäure vom Schmelzpunkte 183° bei der Destillation Hydrochinon, oder ein Gemenge von Hydrochinon mit Brenzcatechin liefert.

294. A. Oppenheim und S. Pfaff. (Berichtigung.)

Ein dem von uns angegebenen Schmelzpunkten der Anissäure sehr nahekommender („183°, eher etwas darüber“) findet sich schon in einer Anmerkung unter Lossen's Abhandlung über die Structur des Hydroxylamins (Ann. Chem. Pharm. B. 175, S. 292); ein Umstand, auf den wir freundlichst aufmerksam gemacht werden und der uns bei Anstellung unserer Versuche (diese Ber. VIII, S. 890) entgangen war. In unserer Notiz muss es in Beobachtung D. 2) statt 180°.2 vielmehr 183°.2 heissen, wie sich übrigens aus dem Zusammenhange von selbst ergibt.

Correspondenzen.

295. R. Gnehm, aus Zürich, am 4. Juli 1875.

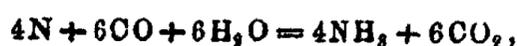
Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 28. Juni.

Hr. Friese berichtet über die Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf Natriumnitromethan.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. E. Kopp wiederholte Hr. Weimann einen Versuch, den Hugo Fleck in seinem Buche über

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 1486.

„Benutzung thierischer Abfälle“ erwähnt. Fleck beschreibt dort ein Verfahren, aus einem Gemenge von Stickstoff, Kohlenoxyd und Wasserdampf Ammoniak darzustellen, indem man die Gase über dunkelrothglühenden Aetzkalk leitet, wobei letzterer, in Folge seiner grossen Affinität zu Kohlensäure, zur Oxydation des Kohlenoxydes auf Unkosten des Sauerstoffs im Wasser Anlass geben soll. Die Reaction liess sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



oder also in Gegenwart von Kalk:



Verfasser stellte das Gemisch von Stickstoff und Kohlenoxyd in den Verhältnissen dar, wie sie obige Gleichungen verlangen, leitete die Gase durch Wasser, das in raschem Kochen sich befand, und von hier durch eine mit Kalkstücken gefüllte glühende Porzellanröhre. Den Gasstrom hielt er ziemlich mässig, einestheils um den Körpern Zeit zu gegenseitiger Reaction zu lassen, andertheils um den Versuch lange genug auszudehnen, und den Einfluss verschiedener Temperaturen beobachten zu können. Die Durchströmung von Gas begann bei kaum bemerkbarer Gluth der Röhre; diese Temperatur wurde während etwa 10 Minuten innegehalten, dann sehr langsam zu Kirschrothgluth und endlich zu hellem Rothglühen gesteigert, sodann liess man die Temperatur ebenso langsam sinken, gegen das Ende des Versuchs ebenfalls wieder längere Zeit bei dunkler Rothgluth verweilend. Die aus der heissen Röhre tretenden Gase passirten eine Flasche mit vorgelegter Salzsäure; aber so wenig als während des Versuchs in der Flasche Salmiaknebel bemerkbar waren, so wenig war im Abdampfungsrückstand der Salzsäure Ammoniak nachzuweisen. (Ein einziges Mal zeigten sich schwache Nebel in der Flasche, die aber feuchtem Salzsäuregas zuzuschreiben sind, indem versuchsweise für kurze Zeit das Tempo des Gasstromes bedeutend verstärkt wurde und somit die Gase noch heiss in die Salzsäureflasche kamen.) Ein zweiter Versuch, mit ebensolcher Vorsicht ausgeführt, lieferte gleichfalls ein negatives Resultat, obwohl hier Bildung von NH_3 um so eher zu erwarten gewesen wäre, als sich die eiserne Röhre, mit welcher diesmal operirt wurde, an der Bildung nasçirenden Wasserstoffs mitbetheiligen konnte. Es scheint somit eine directe Hydrogenation des atmosphärischen Stickstoffs so wenig möglich zu sein, als nach den Versuchen von Weith u. Weber directe Oxydation desselben.

Hr. Fleck, welcher bei einem seiner Versuche 14 G. Salmiak erhielt, muss somit wahrscheinlich unter anderen Bedingungen gearbeitet haben.

Hr. R. Lüssy theilt eine Untersuchung über ein neues, rein violettes Ultramarin mit, die er auf Veranlassung des Hrn. Prof. E. Kopp unternommen. Es stammte das Untersuchungsobject von der Wiener Ausstellung, auf welcher zum ersten Male rein violettes Ultramarin zu sehen war. Da bis jetzt über ein solches noch nichts bekannt geworden, so schien es von Interesse, dasselbe etwas näher zu untersuchen.

Dies violette Ultramarin stellt ein Pulver von ziemlich hellvioletter Nüance dar, welches auch unter dem Mikroskop betrachtet, ziemlich homogen erscheint; jedenfalls lassen sich nicht zwei ganz verschiedenfarbige Substanzen wahrnehmen, etwa eine blaue und eine rothe gemischt, wie man das vielleicht vermuthen könnte. Alkohol zieht absolut nichts heraus, selbst beim Kochen. Durch Säuren wird dasselbe, wie alle Ultramarine, unter Schwefelwasserstoffentwicklung sogleich zersetzt. Gegen Alaunlösung, selbst gegen sehr verdünnte, ist dies violette Ultramarin absolut unbeständig. In der Wärme wird es von derselben schon nach einigen Augenblicken entfärbt, in der Kälte geht die Entfärbung langsamer vor sich, es wird zunächst lilafarben und dann nach und nach immer heller, bis nach Verlauf von etwa zwei Tagen die ganze Masse vollkommen weiss geworden ist. Dies Verhalten des rein violetten Ultramarins ist ziemlich eigenthümlich, indem, im Gegensatze hiezu, diejenigen mit mehr röthlichem Stich gegen Alaun verhältnissmässig ziemlich resistenzfähig sind. Die Alkalien wirken sehr verschieden ein. Ammoniak und kohlen-saures Natrium bewirken gar keine Veränderung, weder in der Kälte noch in der Hitze, dagegen zeigt Natronlauge eine sehr interessante Reaction. Wird nämlich dies violette Ultramarin mit Natronlauge erhitzt, so verwandelt sich dasselbe in ein schön blaues Pulver und in die Lösung geht Schwefel und Kieselsäure. Es kam nun darauf an, zu sehen, ob dieser blaue Rückstand die mittlere Zusammensetzung von gewöhnlichem, blauen Ultramarin habe und dieselben Eigenschaften wie dieses zeige. Vorerst musste aber eine genaue quantitative Untersuchung die Zusammensetzung des violetten Ultramarins kennen lehren. Qualitativ wurden im violetten Ultramarin Kieselsäure, Schwefelsäure, Schwefel, Thonerde, Natron und Kalk nachgewiesen. Eisen ist absolut keines darin, Kali nur in unwägbaren Quantitäten; auch freier Schwefel konnte nicht nachgewiesen werden und ebensowenig unterschweflig-saures Natrium. Heisses Wasser zieht aus demselben schwefelsaures Natrium aus, welches bloß als Verunreinigung vorhanden ist, indem nachher das Ultramarin eben so schön violett aussieht, wie vorher. 1.703 Grm. violettes Ultramarin verloren durch Auswaschen am Gewicht 0.219 Grm., also 12,85 pCt. Dieses reine violette Ultramarin gab bei der Analyse folgendes Resultat:

Kieselsäure	47.28 pCt.	
Schwefelsäure	1.88 -	
Thonerde	20.93 -	
Natron	19.28 -	
Kalk	1.97 -	
α Schwefel	0.82 -	(mit HCl als H ² S austreibbar)
β Schwefel	9.25 -	(als BaSO ⁴ aus dem Rückstand bestimmt)
	101.86 pCt.	

Dieses violette Ultramarin wurde nun, wie gesagt, mit Natronlauge gekocht, wobei ein schön hellblaues Pulver zurückblieb.

4.783 Grm. violetten Ultramarins verloren 0.625 Grm. an Gewicht, es ergibt sich also ein Verlust von 13.06 pCt. Von diesen bestehen, wie die Analyse zeigte, 12.44 pCt. in Kieselsäure und 0.62 pCt. in Schwefel.

Die zurückgebliebene blaue Substanz, die 4.158 g. wurden nun ebenfalls ganz genau untersucht und es ergaben sich Zahlen, welche mit der ausgetretenen Kieselsäure und dem ebenfalls ausgetretenen Schwefel zusammen, die oben mitgetheilte Zusammensetzung des violetten Ultramarins ausmachten.

Wie man hieraus ersieht, hat also dieses blaue Pulver noch vollkommen die Zusammensetzung eines gewöhnlichen, blauen Ultramarins, und muss auch nach seinem ganzen sonstigen Verhalten gegen Reagentien, als ein solches bezeichnet werden. Hierdurch scheint also bewiesen, dass sich das violette Ultramarin vom gewöhnlichen blauen bloß durch einen bedeutenden Mehrgehalt von Kieselsäure unterscheidet, indem doch höchst wahrscheinlich der kleinen Quantität ausgetretenen Schwefels diese Veränderung nicht zuzuschreiben ist.

Hr. Nölting machte weitere Mittheilungen über aromatische Sulfosäuren. Aus der aus Brombenzoldisulfosäure durch Entbromen entstehenden Benzoldisulfosäure erhielt Verfasser Isophtalsäure; aus der Chlorbenzoldisulfosäure, welche Parachlorbenzol geliefert hatte, reine Terephtalsäure.

Hr. Prof. E. Kopp macht einige Mittheilungen in das Gebiet der Türkischfärberei einschlagend.

Bei Erwähnung der von Roth neuerdings wieder vorgeschlagenen Methode, die Reinheit und Tauglichkeit des Olivenöls mittelst dessen Umwandlung durch salpetrige Schwefelsäure in festes Elaïdin zu ermitteln, erinnert er an das von ihm in der Steiner'schen Fabrik in Church (Lancashire) befolgte, sehr einfache Verfahren, welches auf demselben Principe beruht.

In ein Reagenz-Kelchglas werden 10 Volumen, des zu unter-

suchenden Oels und 1 Vol. gewöhnliche Salpetersäure gegossen. Man setzt nun einige Stückchen Kupferdraht hinzu. Es entwickelt sich Stickoxyd, welches mit der Salpetersäure salpetrige Säure erzeugt. Sobald die Gasblasen etwas zahlreich durch das obenauf schwimmende Oel durchziehen, mischt man mit einem Glasstabe Säure und Oel recht innig, wartet einige Minuten ab (circa 5 Minuten) wobei sich die beiden wieder trennen, und mischt nun durch Rühren und Schlagen zum zweiten Male.

Hierauf lässt man die Mischung an einem kühlen Orte (12° bis 15° C.) ruhig stehen. Das Oel trennt sich wieder von der Säure, welche in Folge von Bildung von $(\text{NO}^3)^2\text{Cu}$ blaugefärbt ist, aber nach einiger Zeit beginnt es zu erstarren und zwar um so schneller, als das Olivenöl reiner war. Das Elaïdin ist nicht nur hart, aber auch ganz weiss. Bei Mischungen mit anderen Oelen erhält man erst viel später Erstarrung und ist das Elaïdin dann gewöhnlich weich und mehr oder weniger gelblich oder bräunlich gefärbt.

Eine Untersuchung der Beizen, welche auf Türkischroth gefärbten Zeugen, sowohl nicht geschönt als geschönt, sich befanden, ergab für beide das Resultat, dass ausser Thonerde auch Kalk und Kieselsäure vorhanden waren, und zwar Al^2O^3 und CaO im Verhältniss von $\text{Al}^2\text{O}^3 + 2\text{CaO}$.

Im geschönten Zeuge war auch SnO^2 , obgleich in geringer Quantität, nachzuweisen. Das Verhältniss war 1 SnO^2 auf 5 Al^2O^3 und 10 CaO .

Die Zeuge stammten aus der bekannten Fabrik von Jenny in Hard bei Bregenz.

296. A. Henninger, aus Paris, 13. Juli 1875.

Akademie, Sitzung vom 28. Juni.

Hr. Berthelot zeigt durch thermochemische Versuche, dass Natron und Kali das Ammoniak aus seinen Salzen in kalter Auflösung so gut wie vollständig verdrängen; so werden beim Mischen einer Lösung von Chlorammonium mit Natronlange + 1.07 Cal. frei, während die Differenz der Neutralisationswärmen von Natron und Ammoniak + 1.12 Cal. beträgt. Theilung zwischen den beiden Basen, wie sie die Berthollet'sche Theorie verlangen würde, findet also nicht statt. Wie bekannt, löst sich Kalkhydrat in Salmiaklösung auf und zwar in äquivalenter Menge; auch hier tritt vollständige Zerlegung des Chlorammoniums ein, wie sich aus der entwickelten Wärmemenge ableiten lässt. Entgegen der Theorie von Berthollet, verdrängt also das fast unlösliche Kalkhydrat das Ammoniak, bei Gegenwart von Wasser.

Die HHrn. A. Cahours und E. Damarçay haben die Kohlenwasserstoffe untersucht, welche sich bei der Destillation der rohen Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf bilden. Es sind dies gesättigte Kohlenwasserstoffe vom Pentan an aufwärts, welche mit denjenigen des amerikanischen Petroleums identisch sind. Ich begnüge mich damit, die Siedepunkte und Dichten dieser Kohlenwasserstoffe hier tabellarisch zusammenzustellen.

Formel.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.
$C_5 H_{12}$	32 — 35°	0.626 bei 14°
$C_6 H_{14}$	68 — 70°	0.667 bei 13°
$C_7 H_{16}$	96 — 98°	0.693 bei 12°
$C_8 H_{18}$	118 — 120°	0.723 bei 13°
$C_9 H_{20}$	138 — 140°	0.744 bei 13°
$C_{10} H_{22}$	158 — 160°	0.758 bei 14°
$C_{11} H_{24}$	176 — 178°	0.770 bei 14°
$C_{12} H_{26}$	gegen 200°	0.784 bei 14°
$C_{16} H_{34}$	gegen 280°	0.846 bei 13°

Hr. P. Bert schliesst aus Versuchen über den Einfluss comprimirten Sauerstoffs oder Luft auf die Gährungen, dass stark gespannter Sauerstoff die Gährungen durch geformte Fermente verhindert; die Gährungen treten auch dann nicht wieder ein, wenn man den gewöhnlichen Druck wieder herstellt; comprimirt Sauerstoff tötet also die geformten Fermente. Dasselbe Element übt jedoch keine merkliche Wirkung auf die ungeformten, sogenannten löslichen Fermente aus, sondern erlaubt sogar, dieselben beliebig lange aufzubewahren.

Die HHrn. Champion und Pellet zeigen heute, dass die Äquivalenz der Alkalien und alkalischen Erden in Pflanzenaschen, welche sie bei der Zuckerrübenasche nachgewiesen haben (diese Ber. VIII, p. 644), bei einer grossen Anzahl anderer Pflanzen (Tabak, verschiedene Getreidearten, Mais, Bohnen, Erbsen, Lein etc.) existirt, d. h. die Schwefelsäuremenge, welche zur Neutralisation der Alkalien und alkalischen Erden eines gewissen Aschenquantums erforderlich, ist für jede Pflanzenart eine constante Grösse.

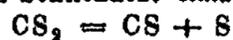
Hr. J. Clermont hat in den Pflanzensäften kleine Mengen Wasserstoffhyperoxyd auffinden können.

Hr. Prunier berichtet über die Einwirkung des Chlors auf Isobutyljodid (siehe meine letzte Correspondenz).

Akademie, Sitzung vom 5. Juli.

Setzt man Schwefelkohlenstoff in V-förmigen Röhren 2 Monate lang den Sonnenstrahlen aus, so überziehen sich, nach Versuchen des Hrn. Sidot, die Röhren innerlich mit einer rothbraunen Schicht, während Schwefel in Freiheit gesetzt wird und in dem unzersetzten Schwefelkohlenstoff aufgelöst bleibt.

Der braune Körper wird mit Wasser von den Rohrwandungen abgelöst, getrocknet, mit Schwefelkohlenstoff aufgeköcht, mit demselben Lösungsmittel ausgewaschen und zuletzt bei 150° im Luft- oder Wasserstoffstrom getrocknet. Er enthält Kohlenstoff und Schwefel im Verhältnisse 1 : 1 und ist daher CS oder eher (CS)₂, so dass der Schwefelkohlenstoff durch Sonnenlicht einfach nach der Gleichung

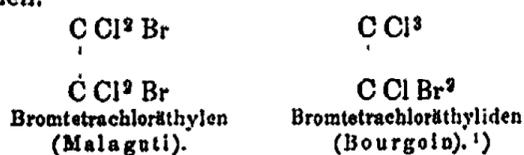


gespalten wird. Der amorphe Körper besitzt die Dichte 1,66; er ist in Benzol und Terpentinöl unlöslich, dagegen löst er sich in geringer Menge in siedendem Schwefelkohlenstoff oder Aether. Heisse Salpetersäure löst ihn unter rother Färbung, rauchende Säure entzündet ihn. Salzsäure oder Schwefelsäure scheinen ihn nicht anzugreifen. Concentrirte heisse Kalilauge löst ihn und färbt sich schwarzbraun; Salzsäure schlägt daraus den ursprünglichen Körper wieder nieder. Gegen 200° fängt er sich zu zersetzen an, und zwar zerfällt er in Schwefel und Kohle. Mit Schwefel erhitzt regenerirt er Schwefelkohlenstoff CS₂.

Hr. B. Corenwinder veröffentlicht Analysen der Nuss von Baucoul, Frucht eines Baumes aus der Familie der Euphorbiaceen. Der Kern dieser Frucht ist sehr reich an Oel (62 pCt.) und an Stickstoff (3,6 pCt.).

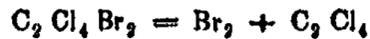
Hr. G. Chancel zeigt, dass die erste der zwei Substanzen, welche Hr. Béchamp aus dem Weine isolirt hat (diese Ber. VIII, S. 641), mit dem Gummikörper, den Hr. Pasteur früher aus dem Weine dargestellt, übereinstimmt. Er betrachtet diesen Körper als identisch mit der von Neubauer, Hoppe-Seyler, Schubert etc. in dem Weine aufgefundenen reducirenden Substanz. Die Thatsache, dass er durch das Roussin'sche Reactiv (Eisenchlorid und Calciumcarbonat) vollkommen ausgefällt wird (siehe Jahresbericht der Chemie 1869, S. 951), beweist, dass derselbe kein Dextrin, sondern gummiartiger Natur ist.

Hr. E. Bourgoïn theilt der Akademie vergleichende Untersuchungen des Bromtetrachloräthylens von Malaguti und des Körpers C₂Cl₄Br₂, den er durch Einwirkung von Chlor auf Acetylenperbromid bereitet hat (diese Ber. VII, S. 1795) mit. Beide Körper sind isomer und muss der letztere als Bromid des vierfach gechlorten Aethylidens betrachtet werden.



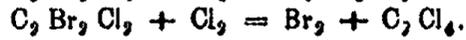
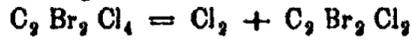
Bromtetrachloräthylen zerfällt gegen 185° in Brom und Tetrachloräthylen

¹⁾ Hr. Bourgoïn schlägt vor, diesem Körper den Namen Chlorid des Bromchloräthylens zu geben. Bromtetrachloräthyliden scheint mir vorzuziehen zu sein.



und liefert mit Anilin auf 140—150° erhitzt, Rosanilin und reines Tetrachloräthylen, welches abdestillirt.

Bromchloräthyliden dagegen entwickelt gegen 185° Chlor, welches sodann das Brom aus dem Bromchloräthylen verdrängt und Tetrachloräthylen erzeugt.



Anilin wirkt schon gegen 100° ein und giebt Rosanilin und Dichlordibromäthylen $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$. Letzteres bildet eine farblose Flüssigkeit, welche bei -16° erstarrt. Unter dem Einfluss der Sonnenstrahlen verbindet es sich direkt mit Brom zu dem krystallisirten $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br}_4$.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 2. Juli.

Hr. M. Nevole macht eine Mittheilung über die Einwirkung von Zinkchlorid auf Gährungsbutylalkohol. Es bilden sich dabei nur sehr geringe Mengen des Kohlenwasserstoffs C_4H_{10} , dagegen erhält man viel höher siedende Produkte, wahrscheinlich Polybutylene, deren Siedepunkt von 120° bis über 400° allmählig steigt. Zu näherem Studium laden dieselben daher nicht ein.

Die flüchtigsten Theile wurden in Brom geleitet und das gebildete Bromid, nach Waschen und Trocknen, einer grossen Reihe fractionirter Destillationen unterworfen, unter Anwendung eines ganz kleinen Modells des Apparates von Le Bell und A. Henniger. Dabei zeigte sich, dass das Produkt zwei isomere Butylenbromide enthält: das eine, in geringerer Menge, bei 148—150° siedend und wahrscheinlich identisch mit dem Pseudobutylenbromid von Butlerow; das zweite, bei 158—160° siedend, wahrscheinlich aus gewöhnlichem Butylenbromid bestehend.

Die Fraction von 148—150° ergab bei der Analyse einen Ueberschuss von 1 pCt. Brom, und man hätte annehmen können, sie bestände aus einem Gemenge von Propylen- und Butylenbromid, trotzdem sie sich durch weitere Destillationen nicht zerlegen liess. Jedoch hat sich Hr. Nevole durch Fractioniren einer künstlichen Mischung von wenig Propylenbromid mit bei 158° siedendem Butylenbromid überzeugt, dass sich letzteres ziemlich abscheiden lässt, und dass die bei 148—150° oder selbst bei 152—154° übergangenden Fractionen gering sind und hauptsächlich einen bedeutenden Ueberschuss von Brom, bis zu 3 pCt., enthalten.

Hr. Nevole hat die Untersuchung des dem Pseudobutylenbromid entsprechenden Glycols begonnen.

Hr. R. D. Silva theilt der Gesellschaft einen vorläufigen Versuch über die Einwirkung von Jodwasserstoff auf reines Aceton mit. Auf

0° abgekühltes Aceton absorbiert eine grosse Menge Jodwasserstoffgas und färbt sich bald durch in Freiheit gesetztes Jod. Das Produkt der Reaction ist in Wasser unlöslich und complexer Natur; es scheint eine gewisse Menge Jodisopropyl zu enthalten. Hr. Silva behält sich das eingehendere Studium dieser Reaction vor.

297. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.
(Bd. 177. Heft 2—3.)

- Liebig, G. v. Neuer Apparat für Gasbestimmungen durch Absorption. S. 145.
 Butlerow, H. A. Ueber das Pentamethyläthol und seine Derivate. S. 176.
 Stenhouse, J. Ueber die Einwirkung von Brom auf Protocatechusäure, Gallussäure und Tannin. S. 186.
 Derselbe. Ueber die Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Wasser auf Brompyrogallol und Brombrenzcatechin. S. 190.
 Brühl, J. W. Die Constitution der ganz substituirtten Amido- und Phosphidosäuren; Verbindungen eines fünfwerthigen Stickstoffs und Phosphors. S. 199.
 Schiff, H. Einwirkung von Aullin auf Dichlorhydrin. S. 227.
 Grete, E. A. Ueber Metabromtoluol. S. 231.
 Kraut, K. Ueber Glycinderivate. S. 267.
 Busse, E. und Kraut, K. Einwirkung des Jodmethyls auf Weingeist. S. 273.
 Kraut, K. Ueber die Bestimmung der phosphorigen Säure und die Zusammensetzung des phosphorigsauren Baryts, nach Versuchen von A. Prinzhorn und H. Precht. S. 274.
 Schreder, Josef. Ueber die Zersetzung einiger Verbindungen aus der aromatischen Reihe durch chloresäures Kalium und Salzsäure. S. 282.
 Linnemann, Eduard. Ueber zweckmässige Formen der Wasserluftpumpen. S. 296.
 Schorlemmer, Carl. Ueber Groves' Methode der Darstellung von Aethylchlorid und seinen Homologen. S. 301.
 Derselbe. Ueber die Reduction der Aldehyde zu Alkoholen. S. 303.
 Morgan, Thomas, M. Untersuchungen über die Paraffine des Steinöls von Pennsylvanien. S. 304.
 Schorlemmer, Carl. Einige Bemerkungen zu der vorhergehenden Abhandlung. S. 311.
 Kopfer, Ferdinand. Die Einwirkung der Mineralsäuren auf den Chlorkalk. S. 314.
 Hlasiwetz, H. und Habermann, J. Ueber das Arbutin. S. 334.
 Gutzeit, H. Ueber das Vorkommen des Aethylalkohols resp. seiner Aether im Pflanzenreiche. S. 344.

II. Archiv der Pharmacie.
(III. Bd. 6. Heft Juni.)

- Christophsohn, Johann. Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute in Dorpat. S. 481.
 Bender, R. Zur nähern Kenntniss des Dynamits. S. 506.
 Hilger, A. Mittheilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und pharmaceutischen Institute der Universität Erlangen. S. 509.
 Hoffmann, Ed. Die Salpetersäurebestimmung in Wässern. S. 518.

- Reichardt, E. Mittheilungen aus dem Laboratorium. S. 588.
 Wolff, C. H. Ueber Bestimmung der Schmelztemperatur organischer Körper. S. 584.
 Schmidt, Albert. Fichtelit und Ketén in den Torfmooren des Fichtelgebirges S. 588.
 Harrison, W. L. Ueber den Balsam von Liquidambar Styraciflua. S. 541.
 Maisch, J. M. Ueber die Balsame des Liquidambar Styraciflua und des L. orientale. S. 545.

III. Neues Repertorium für Pharmacie.

(Bd. XXIV, Heft 6.)

- Jobst, J. Ueber Cochinin und dessen therapeutische Wirkung. S. 257.
 Buchheim, R. Ueber die Wirkung des Leberthrans. S. 272.
 Derselbe. Ueber die Wirkung des Jodkaliums. S. 281.
 Kümmerer, H. Zur Erklärung der arzneilichen Wirkungsweise des Jodkaliums. S. 300.
 Merkel. Herba Jaborandi, das neue Diaphoreticum. S. 306.

IV. Zeitschrift für analytische Chemie.

(XIV. Jahrg., Heft 2.)

- Löwe, J. Ueber Morin, Maclurin und Moringersäure. S. 117.
 Plugge, P. C. Zum Nachweis und zur Bestimmung der salpetrigen Säure in natürlichen Gewässern und anderen sehr verdünnten Lösungen derselben. S. 130.
 Kastner, Lad. Ueber die quantitative Bestimmung des Tellurs durch Trauben- und Invertzucker. S. 142.
 Dibbits, H. O. Ueber die Löslichkeit und die Dissociation des sauren kohlensauren Kaliums, Natriums und Ammoniums. S. 147.
 Kraut, K. Ueber die Bestimmung des Kalis in Form von überchlorsaurem Kali; nach Versuchen von L. Ortmann und W. Küsel. S. 152.
 Winkler, Clem. Ueber die Trennung des Zinns vom Antimon und Arsen. S. 156.
 Buchner, Max. Zur Ausmittelung des Phosphors in gerichtlichen Fällen. S. 166.
 Geyer, E. Apparat zur Verhütung des zu weiten Eindampfens von Flüssigkeiten, zugleich auch Sicherheitsvorrichtung für Wasserbäder. S. 166.
 Knublauch, O. Ein Wassergebläse. S. 166.
 Gawalowski, A. Apparate zum Gebrauch in analytisch-chemischen Laboratorien. S. 170.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof.
 Dr. H. Fresenius zu Wiesbaden.

- Fresenius, R. Zur Bestimmung der Essigsäure im holzessigsauren Kalk. S. 172.
 Derselbe. Zur Bestimmung der Kohlensäure. S. 174.
 Nool, Carl. Beitrag zur Bestimmung des Rohrzuckers mittelst Fehling'scher Lösung. S. 177.

V. Sitzungsberichte der Kaiserl. Academie der Wissenschaften zu Wien.

(LXX Bd., IV. und V. Heft, Nov. und Dec.)

- Goldschmiedt. Ueber die Bestandtheile des aus schwarzem Senisamen gewonnenen fetten Oeles. I. Mittheilung. S. 451.
 Kachler. Analyse des Poschitzter Sauerbrunnens. S. 654.

VI. Dingler's polytechnisches Journal.

(Bd. 216, Hft 5 und 6.)

- Boussingault. Untersuchungen über die Umwandlung des Stabeisens zu Stahl. (Auszug). S. 420.
 Hasenclever, R. Fabrikation der Schwefelsäure; (Fortsetzung). S. 427.

- Krause, G. Ueber Kieseritwäse und Darstellung der Kieseritsteine. S. 482.
 Aron, J. Ueber die Wirkung des Quarzandes und des Kalkes auf die Thone beim Brennprocess; (Fortsetzung). S. 488.
 Stolba. Ein neues Papierfilter. S. 446.
 Rosenstiehl, A. Ueber die Bedeutung der einzelnen Krappfarbstoffe für die Färberei. S. 447.
 Carpeni, A. Neue Tanninbestimmung. S. 452.
 Viedt, C. H. Ueber schwarze Schreibtinten. S. 468.
 Gill. Luftpumpe. S. 510.
 Hasenclever, R. Fabrikation der Schwefelsäure; (Fortsetzung). S. 513.
 Schwamborn, E. Ueber die Abfallwässer in den Tuchfabriken. S. 517.
 Entfernung des unterschwefligsauren Natrons aus Papierbildern. S. 525.
 Stolba. Ueber das Rothholz als Indicator bei massanalytischen Operationen. S. 527.
 Behm, F. Ueber das ostindische Gummi. S. 529.
 Viedt, C. H. Ueber schwarze Schreibtinten; (Fortsetzung). S. 532.
 Sirk, V. H. Kesselexplosionen in England. S. 536.

VII. Comptes rendus.

(T. LXXX, No. 26; T. LXXXI, No. 1.)

- Berthelot. Sur le partage d'un acide entre plusieurs bases dans les dissolutions. p. 1564.
 Cahours, A. et Demarçay, E. Sur les hydrocarbures qui prennent naissance dans la distillation des acides gras bruts en présence de la vapeur d'eau surchauffée. p. 1564.
 Bert, P. Influence de l'air comprimé sur les fermentations. p. 1579.
 Champion, P. et Pellet, H. Équivalence chimique des alcalis dans les cendres de divers végétaux. p. 1588.
 Clermont, J. Sur la présence du bioxyde d'hydrogène dans la sève des végétaux. p. 1591.
 Prunier. Action du chlore sur l'éther isobutylodhydrique. p. 1602.
 Sidot, Recherches sur le protosulfure de carbone. p. 32.
 Corenwinder, B. La noix de Bancoul. Etudes chimiques sur les fruits oléagineux des pays tropicaux. p. 48.
 Chancel, G. Sur la gomme du vin et sur son influence sur la détermination du glucose. p. 46.
 Bourgein, Ed. Éthylène chlorobromé: isomérisation de son chlorure avec le bromure d'éthylène perchloré. p. 48.

VIII. Bulletin de la société chimique de Paris.

(T. XIV, No. 1.)

- Schutzenberger, M. Deuxième mémoire sur l'albumine et les matières protéiques. p. 2.
 Riban, J. Sur les camphènes. p. 8.
 Riban, J. Isomérisation des chlorhydrates $C^{10}H^{16}, HCl$. p. 13.
 Riban, J. Sur la transformation du camphre des laurées en camphène, et réciproquement des camphènes en camphre. p. 17.
 Lorin. Nouveau mode de préparation de l'acide formique très-concentré au moyen de l'acide oxalique déshydraté et d'un alcool polyatomique proprement dit. p. 22.
 Prunier. Action du chlore sur l'éther isobutylodhydrique. p. 24.

IX. The American Chemist.

(No. 10, 11.)

- Chemical Notes from the Laboratory of the Lehigh University:
 I. Degenhart. On the Blue Color of Refuse Zinc Retorts. p. 855.

- II. Stearns, H. P. On the Artificial Formation of Gahnite. p. 355.
 III. Baker, W. H. Analyses of an Acid Mine Water from the Empire Mine, Luzerne Co., Pa. p. 355.
 Smith, J. L. Singular Anomaly of the Sesquioxide of Iron as prepared from Meteoric Iron. p. 356.
 Reed, M. F. Study of the Quantitative Effect of Temperature in the Reaction of Oxalic Acid on Potassic Permanganate. p. 358.
 Jenney, W. P. On the Formation of Solid Oxidized Hydrocarbons, resembling natural Asphalts, by the action of air on refined Petroleum. p. 359.
 Loughlin, J. E. Preparation of Urea. p. 362.
 Laudy, L. H. The Occlusion of Hydrogen by Palladium. p. 362.
 Bolton, H. C. Note on the Occurrence of Vanadium in Uraninite. p. 363.
 Wurts, H. Determination of Dissolved Oxygen in Water. p. 364.
 Morell, T. T. Chemical Notes.
 I. Estimation of Sulphur in Ores. p. 364.
 II. Colorimetric Standards. p. 365.
 Carnot, M. On the Discovery of a Deposit of Bismuth in France. p. 365.
 Tenell, A. A new Treatment of Commercial Nickel, to obtain Sulphate of Nickel, without using Hydrogen Sulphide or Ammonia. p. 369.
 Walen, W. H. Cheap Electricity. p. 369.
 Divisibility of Quicksilver, Gold, and Silver. p. 371.
 Billiman, B. The Oxyhydrogen Blowpipe of Dr. R. Hare. p. 372.
 Letheby, H. On Noxious and Offensive Trades and Manufactures, with especial reference to the best practicable means of abating the several nuisances therefrom. p. 375.
 Barber, F. M. Liquid Carbonic Acid as an Agent for Extinguishing Fires. p. 395.
 Loughlin, J. E. Preparation and Testing of Cyanide of Potassium. p. 396.
 Bolton, H. C. A Convenient Apparatus for Hot Filtration. p. 397.
 Peligot, E. On the Saline Matters which the Best derives from the Soil and from Fertilizers. p. 399.
 Kopp, E. Utilization of Ammoniacal Liquids and other Products from Gas Works. p. 401.
 Uransard, E. Determination of Phosphoric Acid when present in minute Quantities. p. 401.
 Bayer, M. J. Facts relative to the History of Indium. p. 401.
 Winkler, C. On the Solubility of Platinum Alloys in Nitric Acid. p. 402.
 Fahlberg, C. On a New Volumetric Method for the Determination of Zinc. p. 404.
 Report to the Town Council of Barnsley by the Committee appointed to visit Localities where Sewage Works are in Operation. p. 405.
 Alter, D. Early Indications of Spectroscopy in America. p. 410.
 Voelker. Milk; its Supply and Adulteration. p. 412.
 Macadam, St. Analyses of Ewe and Goat Milk. p. 417.
 Macadam, St. The Quantity of Milk supplied to Towns. p. 419.

X. Gazzetta chimica italiana.

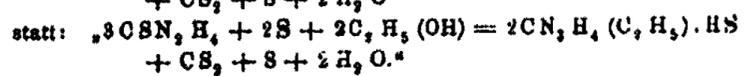
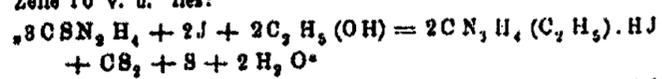
- Pollacci, E. Sulla ossidazione del solfo. p. 237.
 Guareschi, I. Ricerche sui prodotti dell'azione dell'urea sull'asparagina e sull'acido aspartico. p. 245.
 Guareschi, I. Notizia preliminare sugli acidi parabanico ed ossalurico. p. 248.
 Mercadante, M. La vegetazione dell'oxalis acetosella, rumex acetosa, ed acetosella in un terreno privo di potassa. p. 249.
 Sestini, F. Di alcune proprietà dell'ortofosfato ferrico. p. 252.
 Selmi, F. Sunto di alcune memorie lette all'Accademia delle Scienze di Bologna per la ricerca degli alcaloidi venefici. p. 255.

XI. Journal der Russischen Chemischen Gesellschaft.
(Bd. VII, Heft 6.)

- Menschutkin, N. Dimethylparabansäure und Succidcyanäther. S. 236.
 Lebedeff. Ueber die Condensation des Amylens von Flavitzky. S. 240.
 Lubavin. Ueber Glyoxal und Glyoxalin. S. 242.
 Jazukowitsch. Wirkung des Sauerstoffs auf Braunkohle und Paraffin. S. 260.
 Remy. Ueber die Darstellung der Dibromessigsäure aus Bromal. S. 263

Berichtigung:

No. 10, S. 767, Zeile 10 v. u. lies:



Nächste Sitzung: Montag, 26. Juli.

Sitzung vom 26. Juli 1875.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Gewählt werden als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

A. van Rossum, Apotheker, Westl. Hauptstrasse No. 1 in
Heidelberg,

J. Köbig, Assistent, } chem. Laboratorium in Stuttgart,
A. Waldbaur, }

G. Beuttel, Universitätslaboratorium in Freiburg,

Georg Neuhöffer, Poppelsdorfer Allée 94 in Bonn,

Küchler, Chemiker in der Tillmann'schen Fabrik zu Orefeld,

Christian Göttig, } Universitätslaboratorium in Kiel,

Oscar Struve, } 41 Fleethörn,

Alex. v. Sabanejeff, Universitätslaboratorium in Moskau.

Der Präsident theilt mit, dass Schüler und Freunde Wöhler's sich am nächsten Samstage vereinigen werden, um den Tag zu feiern, an welchem unser berühmtes Ehrenmitglied vor fünfzig Jahren seine Lehrthätigkeit begonnen habe. Die chemische Gesellschaft kann diese Gelegenheit nicht vorübergehen lassen, ohne auch ihrerseits dem Jubilar ihre Glückwünsche darzubringen. Nach einer vorläufigen Besprechung, welche in einer nach der heutigen Sitzung anberaumten Versammlung des Vorstandes ihren geschäftlichen Abschluss finden werde, habe man sich dahin geeinigt, an Hrn. Wöhler eine Adresse zu richten und Hr. Oppenheim habe es übernommen, dieselbe persönlich zu überreichen. Demselben werden sich wahrscheinlich noch Hr. Liebermann und Hr. Biedermann seitens der Gesellschaft anschliessen. Die in einer von Hrn. Oppenheim beschafften, in geschmackvollster Weise ausgestatteten, Malachitmappe zu überreichende Adresse lautet wie folgt:

Berlin, Juli 31. 1875.

Hochverehrter Herr!

Den Tag, an dem vor fünfzig Jahren die Chemie in Ihnen den Lehrer gewant, welcher durch glänzende Entdeckungen die Wissenschaft in neue Bahnen gelenkt und ihr durch Ausbildung zahlloser Schüler Generationen gewissenhafter Arbeiter zugeführt hat: diesen Tag darf die unterzeichnete Gesellschaft nicht vorübergehen lassen, ohne Ihnen tief gefühlten Dank und innige Wünsche zuzurufen.

Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg VIII.

Denn während viele ihrer Mitglieder in Ihnen den gründlichsten, den wohlwollendsten und den anregendsten Lehrer verehren, sehen wir Alle in Ihnen den Meister, der uns zur Nacheiferung anspornt, fühlen wir uns Alle durch das niemals alternde Interesse beglückt, welches Ihnen erlaubt hat und hoffentlich noch lange erlauben wird, entweder selbst die Fortschritte der Wissenschaft zu veranlassen, oder denselben mit Liebe zu folgen.

Nicht als *laudator temporis acti* haben Sie jemals Halt geboten, wenn sich neue Anschauungen in der Chemie geltend machen wollten. Als Ursache und Zeuge mannichfaltiger Wandlungen haben Sie uns vielmehr durch Ihr Beispiel gelehrt, jede Theorie willkommen zu heißen, die zu neuen Entdeckungen führt.

Als sich die immer zahlreicher werdenden Chemiker in Deutschland zu einer Genossenschaft vereinigten, da haben Sie uns erlaubt, Ihren Namen an die Spitze unserer Mitgliederliste zu stellen und noch in der neuesten Zeit haben Sie uns in köstlichen Lebenserinnerungen ein heiteres und ermutigendes Bild und Beispiel vorgeführt. Den Gruss deshalb, welchen der Altmeister Berzelius Ihnen zurief, als Sie in Gemeinschaft mit Ihrem unsterblichen Freunde Liebig die unvergessliche Arbeit über Benzoylverbindungen veröffentlichten, *ποῦν*, die Morgenröthe, diesen Gruss dürfen wir auch heute noch wiederholen.

Die Natur, die niemals alternde, schenkt dem unermüdlichen Forscher ihrer Geheimnisse einen Theil ihrer ewigen Jugend und Frische.

Möge diese Jugend im Alter Ihnen noch lange erhalten bleiben, hochverehrter Herr und mögen Sie stets Ihr gütiges Wohlwollen bewahren Ihrer treu Ergebenen, der

Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin.

Hr. C. A. Martius theilt der Gesellschaft mit, dass sich mit Rücksicht auf die in Wien gemachten günstigen Erfahrungen und in Folge einer directen Aufforderung der Reichscommission für die Weltausstellung in Philadelphia 1876, ein Comité gebildet habe, welches sich die Aufgabe stelle, sämmtliche deutsche chemische Fabrikanten auf der kommenden Ausstellung zu Philadelphia wieder zu einer ähnlichen Collectiv-Ausstellung wie in Wien zu vereinigen.

Die Reichscommission habe diesem aus den HH. H. Grüneberg (Kalk b. Deutz), P. L. Hoffmann (Bensheim), G. Krämer (Berlin), C. Lampe sen. (Leipzig), C. A. Martius (Berlin), E. Schering (Berlin) und Joh. Zeltner (Nürnberg) bestehendem Comité ihre volle Unterstützung und insbesondere die Zuwendung einer namhaften Subvention aus Reichsmitteln zugesagt welche jedoch nur denjenigen Ausstellern zu Theil werden wird, welche sich der Vereinigung an-

schliessen. Bis jetzt seien etwa 60 deutsche chemische Fabrikanten zur Ausstellung in den Classen 200—205 angemeldet, es sei aber zu hoffen, dass in Folge des Entgegenkommens der Reichcommission auch noch andere bedeutende chemische Industriellen sich an der Ausstellung betheiligen würden.

Die chemischen Produkte seien in Philadelphia unter folgende Classen eingereiht:

200. Technisch-chemische und pharmaceutisch-chemische Präparate und Düngmittel.
201. Vegetabilische, animalische und mineralische Oele und Fette und deren Produkte.
202. Farbstoffe, Lacke und Firnisse.
203. Medicinische Mischungen, Extracte und Parfümerien.
204. Explosive Mischungen, als Pulver, Dynamit und Nitroglycerin.
205. Zünd- und Feuerwerks-Körper.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

- H. Kopp: Ansichten über die Aufgabe der Chemie und über die Grundbestandtheile der Körper bei den bedeutendern Chemikern von Geber bis Stahl. — Die Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers. — (Drittes Stück der Beiträge zur Geschichte der Chemie. Braunschweig 1875. (Vom Verf.)
- R. Otto: Anleitung zur Ausmittelung der Gifte. 5. Auflage. Braunschweig 1875. (Von der Verlagehandlung.)
- Otto Witt: Zur Kenntnis des Metadichlorbenzols. — Ueber aromatische Nitrosamine. Inaug.-Dissert. Zürich 1875. (Vom Verf.)
- Ed. Neminar: Ueber die chemische Zusammensetzung des Mejonits. Sep.-Abdr. Wien. (Vom Verf.)
- S. M. Jørgensen: Om den saakaldte Herapathit og lignende Aciperjodider. Sep.-Abdr. Kjöbenhavn 1875. (Vom Verf.)
- J. A. Kaiser: Ein Beitrag zum Nachweis des Arseniks in gerichtlichen Fällen. St. Gallen 1875. (Vom Verf.)
- Polytechnisches Notizblatt No. 14, 15. (Vom Herausgeber.)

Als Austausch:

- Chemisches Centralblatt. No. 28, 29.
- Deutsche Industriezeitung. No. 28, 29.
- Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 10.
- Journal of the Chemical society. Juli.
- Moniteur scientifique Quesneville. Août.
- Revue scientifique. No. 8, 4.
- Revue hebdomadaire de Chemie. No. 19, 20.
- Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXIV. No. 2.
- Journal of Applied Chemistry. Vol. X. No. 1, 2, 3, 4, 5. (Jahrg. 1875 Januar bis Mai.)

Durch Kauf:

- Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 217, Nr. 1.
- Comptes rendus. No. 2, 3.

Mittheilungen.

298. Julius Beckmann: Ueber einige Derivate des Benzophenon's.
(Zweite Mittheilung).

(Eingegangen am 18. Juli; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Schon vor längerer Zeit (d. Ber. VI, 1112) habe ich mitgetheilt, dass bei Einwirkungen von Schwefelsäure auf Benzophenon neben Benzophenonsulfosäure ein bei 156—187° schmelzender Körper entsteht, von der Formel $C_{13}H_8SO_3$.

Um die Constitution dieser Verbindung näher festzustellen, wurde sie fein zerrieben, mit Wasser in eine Röhre eingeschmolzen und mehrere Tage auf 180—200° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich das Wasser ganz von langen, dünnen Nadeln durchsetzt, welche schwach gelb gefärbt waren. Dieselben wurden abfiltrirt. Das Filtrat war schwach gelb gefärbt und hatte einen angenehmen, aromatischen Geruch, welcher jedoch bald verschwand, als es auf dem Wasserbade eingedampft wurde.

Die Flüssigkeit reagirte neutral; eine Sulfosäure war also nicht gebildet worden. Nach dem Eindampfen hinterblieb jedesmal nur äusserst wenig, sehr schwer verbrennliche Substanz, welche mit Natrium geglüht, sich als schwefelhaltig ergab.

Die erwähnten Krystalle wurden aus Aether-Alkohol umkrystallisirt. Es wurden kurze, dicke, vierseitige Säulen erhalten, die citronengelb gefärbt waren, und bei 174—175° schmolzen.

Die Verbrennungsanalyse ergab folgende Zahlen:

	I	II.
C	64.38	64.25
H	3.80	4.14

Diese Zahlen scheinen zu zeigen, dass man es mit dem unveränderten Produkt, oder mit einem Isomeren — $C_{13}H_8SO_3$ — zu thun hat. Doch bedarf diese Annahme natürlich noch weiterer Bestätigung.

Benzophenondisulfodichlorid.

Es ist mir jetzt gelungen, diese nach dem früher beschriebenen Verfahren dargestellte Verbindung im reinen Zustande zu erhalten.

Das bei der Reaction zwischen Benzophenondisulfosaurem Natron und Phosphorpentachlorid entstandene und durch Waschen mit Eiswasser von den anhaftenden Phosphorverbindungen befreite Dichlorid ist anfangs flüssig und von honiggelber Farbe. Bald wird es zähe und nach einiger Zeit fest.

Getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff behandelt, zerfällt es zu einem weissen Pulver. Die ausgewaschene, getrocknete Masse wird aus

Aether umkrystallisirt. Man erhält so mikroskopische, weisse Prismen vom Schmelzpunkt 121.5° .

Die Analysen ergaben folgendes:

	Berechnet.	Gefunden.			
		I.	II.	III.	IV.
C ₁₃	41.16	41.59	41.05	41.16	40.99
H ₈	2.11	4.77	4.12	3.30	2.41
O ₅	21.11	—	—	—	—
S ₂	16.89	16.06	16.82	—	—
Cl ₂	18.73	18.69	19.08	—	—

Benzophenondisulfotetrachlorid.

Benzophenondisulfodichlorid wurde mit 4 Molekülen Phosphor-pentachlorid auf den Schmelzpunkt des Letzteren erhitzt, das Produkt der Reaction in Eiswasser gegossen und ausgewaschen. Durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff kann man das Reactionsprodukt in zwei Theile trennen, einen darin Löslichen und einen Unlöslichen. Letzterer stellt wieder eine weisse, amorphe Masse dar.

Aus Chloroform umkrystallisirt erhält man aus ihm glashelle, farblose, rhombische Tafeln, die häufig hüschelförmig vereinigt sind. Schmelzpunkt bei 138° .

Die Verbrennung und Chlorbestimmung ergaben:

	I.	II.
C	41.27	—
H	3.61	—
Cl	18.28	19.00

Die Analysen zeigen also, dass der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Theil noch unverändertes, oder durch Wasser rückgebildetes Benzophenondisulfodichlorid ist.

Der erwähnte, in Schwefelkohlenstoff lösliche Theil wurde zur Trockne verdunstet, und die Masse mit Aether-Alkohol ausgewaschen. Ein weisslicher, amorpher Körper bleibt zurück, vom Schmelzpunkt $128-129^{\circ}$, in Aether und Alkohol bedeutend schwerer löslich wie das Dichlorid, aber in Chloroform fast ebenso löslich wie dieses. Die folgende Chlorbestimmung zeigte, dass dieser Körper das Benzophenondisulfotetrachlorid ist.

	Berechnet.	Gefunden.
Cl	32.72	32.35

Dieses Chlorid ist amorph, alle Versuche es zum Krystallisiren zu bringen misslingen.

Ueber ein Sulhydrat, welches beim Reduciren des Benzophenondisulfodichlorids mit Zinn und Salzsäure entsteht, werde ich hoffentlich in Kürze berichten können.

Vogelsaue bei Elberfeld, 15. Juli 1875.

299. C. Böttinger: Entgegnung auf Ira Remsen's
Bemerkung.

(Eingegangen am 18. Juli.)

Im letzten Hefte der vorjährigen und im 6. Hefte der diesjährigen Berichte dieser Gesellschaft befinden sich Mittheilungen über eine Arbeit, welche den Zweck hatte, „den Zusammenhang von Bi- und Tri-Derivaten des Benzols“, kennen zu lernen.

Hr. Ira Remsen beliebte nun im zwölften Hefte dieser Berichte mich auf einen Auszug einer von ihm früher veröffentlichten Arbeit aufmerksam zu machen, mit dem Bedenken, dass meine Mühe mir durch das Lesen dieses Auszugs hätte erspart werden können.

Letzteres habe ich in der That versäumt und kann zur Entschuldigung nur anführen, dass ich mit ängstlicher Sorgfalt jene Literatur durchsucht habe, in welcher ich etwas auf obige Arbeit Bezügliches zu finden vermuthete.

Aber von Allem abgesehen, gehen aus meiner ersten Mittheilung klar die Motive hervor, warum ich jenen Theil der Untersuchung aufgenommen habe. Hätte ich den Auszug der Remsen'schen Arbeit gelesen, so würde mir höchstens die Mittheilung einiger Worte erspart worden, die Arbeiten selbst jedoch nicht unnöthig gewesen sein.

Was nun die neuesten Bemerkungen Remsen's anlangen, so bestreitet er durch dieselben die Oxydationsfähigkeit der Toluolsulfosäure, resp. stellt den Satz auf, dass diese Säure sehr schwer oxydirt und wenn gebildet, sofort zerstört werde. Es sind dies zwar nicht seine eigenen Worte, aber der Sinn, der darin liegt. Diese Ansicht scheint mir eher geeignet einen Vorgang zu verhüllen, als Klarheit in denselben zu bringen. Doch begegnet man ihr in der chemischen Literatur des öfteren. Was will man eigentlich damit sagen? Ich habe lange über diesen Gegenstand nachgedacht, muss jedoch gestehen, über Folgendes nicht hinausgekommen zu sein.

Es sei der Körper a irgend einer Veränderung, welche ihn in den Körper b überzuführen strebt, unterworfen, dabei jedoch die Bedingung der Zerstörung gebildeter Moleküle b gegeben.

Wir haben es sonach mit 2 Wirkungen zu thun, Bildung und Zerstörung, welche nur in aufeinander folgenden Zeiten stattfinden können. Fänden sie nämlich gleichzeitig statt, so könnte b überhaupt nicht gebildet, also auch nicht zerstört werden, sondern der Körper a würde directe Vernichtung erleiden. Ich gehe daher von der Vorstellung aus, dass in der ersten Zeiteinheit nur Bildung von b (ich bezeichne kurz mit dem Buchstaben, statt zu sagen: Moleküle des Körpers) statthabe, die Zerstörung dagegen mit dem Beginne der zweiten Zeiteinheit in Kraft trete.

Es können dann 3 Fälle eintreten:

- 1) die Bildung überwiegt die Zerstörung in der Zeiteinheit;
- 2) die Bildung ist gleich der Zerstörung in der Zeiteinheit;
- 3) die Bildung ist kleiner als die Zerstörung in der Zeiteinheit.

Bei obiger Annahme werden sich im ersten und zweiten Falle bei beliebigem Unterbrechen des Processes Moleküle des Körpers *b* finden lassen müssen. Die Menge derselben könnte man beliebig steigern, da sie nur von der vermehrten Herstellung des Anfangszustandes abhängig ist.

Auch im dritten Falle müssten sich beim Unterbrechen des Processes mit dem Beginne der zweiten Zeiteinheit Moleküle von *b* finden und bei ständiger Wiederholung dieses Vorganges vermehren lassen.

Geschieht jedoch hierbei das Unterbrechen nicht beim Beginne der zweiten Zeiteinheit, sondern nach dem Verlaufe einer gewissen Zeit (gemessen nach dem Verhältnisse, in welchem die wirkenden Kräfte zu einander stehen) so würde man zu einer Grenze gelangen, an welcher keine zerstörbaren Moleküle *b* mehr vorhanden sind. Es wäre dann die Bildung und Zerstörung in derselben Zeiteinheit an den Körper *a* verlegt, was der Voraussetzung widerspricht.

Es geht daraus hervor, dass man den Körper *b* in allen drei Fällen in unbeschränkter Masse erhalten kann, wenn man die geeigneten Bedingungen trifft. Eine solche wäre z. B. die Einführung eines Körpers *c* in den Process, welcher grosse Neigung hat den Körper *b* den zerstörenden Einflüssen zu entziehen. So z. B. durch successive Bildung unlöslicher Niederschläge (*b*, *c*). Die Menge des am Schlusse des Processes erzielten Körpers *b* wäre dann eine Function der Verwandtschaft [*b*—*c*] u. s. w.

Ich glaube hiemit bewiesen zu haben, dass wenn man die Bildung eines Körpers in irgend einem Prozesse zugiebt, es nicht schwer fallen dürfte, ihn bei geeigneter Wahl der Bedingungen festzuhalten.

Nun zur Sache. Was meine Bemerkung betreffs der Oxydation der Toluolsulfosäuren anlangt, so bedaure ich dem Satze: „Die Oxydation der Toluolsulfosäuren gelingt bei einiger Vorsicht“, nicht die Wendung, „scheint bei einiger Vorsicht zu gelingen“. gegeben zu haben. Dies Bedauern fühle ich weniger, weil ich an der Richtigkeit meiner Beobachtung zweifle als weil es mir nicht vergönnt war, dieselbe seiner Zeit zu Ende zu führen. So viel ich mich erinnere, oxydirte ich das Gemenge der *o*- und *p*-toluolsulfosauren Kalisalze mit reiner Chromsäure bei gewöhnlicher Temperatur und erwärmte beim Nachlassen der heftigen Reaction nur schwach auf dem Wasserbade.

Die organischen Säuren trennte ich in gewöhnlicher Weise von Cr_2O_3 und Cr_2O_3 und verwandelte sie in die sauren Bariumsalze.

Diese zerlegte ich nach ihrer Löslichkeit in zwei Antheile, ein in Wasser schwer (die bedeutend überwiegende Menge) und ein darin leicht lösliches Salz. Letzteres verwandelte ich in das Kalisalz, welches sich durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser u. s. w. sehr von dem (mir wohl bekannten) Salze der o-Toluolsulfosäure unterschied. Eine Analyse dieses Salzes war mir wegen Mangel an Zeit nicht mehr möglich auszuführen, daher begnügte ich mich mit den früher erwähnten Schmelzversuchen.

Sollte ich demungeachtet im Unrechte sein, so wird es mich freuen, bald eines Besseren belehrt zu werden, da ich im Augenblicke nicht daran denken kann, mir durch Wiederholung meines Versuchs Gewissheit zu verschaffen, andererseits ohne Nachricht bin, ob man in Bonn meine Arbeit fortgesetzt hat.

Ruhrort, 17. Juli 1875.

300. Victor Meyer: Bemerkung über Nitrobenzolsulfosäure.

(Eingegangen am 22. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Verlaufe der umfassenden Untersuchungen über isomere Benzolderivate, mit welchen Limpricht seit längerer Zeit beschäftigt ist, hat derselbe einige, von meinen früheren Angaben abweichende Beobachtungen über die Einwirkung von Schwefelsäure mit Nitrobenzol mitgetheilt. Weit entfernt, hierüber eine Discussion herbeiführen oder das mir gegenwärtig fernliegende und in Limpricht's Laboratorium so vielseitig bearbeitete Gebiet betreten zu wollen, sehe ich mich zur Klarlegung des Sachverhalts zu einigen erläuternden Bemerkungen veranlasst.

Vor etwa 3 Jahren theilte ich ¹⁾ gelegentlich einer ausführlichen Abhandlung über aromatische Amine beiläufig einige, in theoretischer Beziehung resultatlose und daher nicht zu Ende geführte Versuche über Nitrobenzolsulfosäure mit. Es war mir damals von Interesse, zu prüfen, ob beim Auflösen von Nitrobenzol in Schwefelsäure eine einheitliche oder mehrere isomere Nitrobenzolsulfosäuren entstehen. Bei der mit aller Sorgfalt ausgeführten Untersuchung des Bariumsalzes, das, wie ich mittheilte, aus 50 Gr. reinem Nitrobenzol und 200 Gr. rauchender Schwefelsäure unter genau beschriebenen Bedingungen gewonnen war, constatirte ich die Einheitlichkeit der erhaltenen Säure. Indem ich das so erhaltene Bariumsalz (seine Menge betrug ca. 80 Gr.) durch Extraction mit zur Lösung ungenügenden Mengen Wasser in viele Fractionen spaltete und die erste und letzte

¹⁾ Liebig's Annalen 165, S. 164.

Fraction, jede nur wenige Gramme betragend, gesondert untersucht, fand ich vollkommene Identität beider und war also wohl berechtigt, zu schliessen, dass in dem von mir untersuchten Material eine isomere Säure nicht in nachweisbarer Menge vorhanden sei. Limpricht¹⁾ hat neuerdings den Versuch der Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitrobenzol ebenfalls ausgeführt. Die Bedingungen, unter denen er arbeitete, waren in so fern andere, als er viel grössere Mengen verwandte. Ueber die Art, wie die Auflösung des Nitrobenzols in der Schwefelsäure geschah, ist nichts Näheres bekannt; da jedoch die Zeitdauer, der Grad der Erhitzung, die Stärke der Nordhäuser Schwefelsäure auf den Verlauf des Versuchs von Einfluss sein können, so ist es wohl möglich, dass er auch sonst unter nicht unwesentlich anderen Bedingungen arbeitete als ich²⁾. Es hatte daher für mich nichts Auffälliges, dass Limpricht bei diesem Versuche ausser der von mir untersuchten α -Nitrobenzolsulfosäure noch zwei andere (β und γ) in allerdings nur äusserst geringer Menge beobachtete. Da erst kürzlich wieder aufs deutlichste erwiesen ist, dass bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzolsulfosäure je nach Zeitdauer und Grad der Erhitzung ganz verschiedene Benzoldisulfosäuren entstehen³⁾, und da man das Gleiche schon seit lange für die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol und Naphtalin entstehenden Monosulfosäuren weiss, so könnte die Verschiedenheit unserer Resultate um so weniger zu einer Erwiderung meinerseits Veranlassung geben, als procentisch sehr kleine Mengen von isomeren Säuren bei Anwendung von 50 Gr. Nitrobenzol nicht nachweisbar seien, dagegen bei Verarbeitung von Pfunden sehr wohl aufzufinden sein können. Auch Limpricht erklärt die Verschiedenheit unserer Resultate theilweise auf diese Art. Allein er fügt hinzu, dass vielleicht meine Löslichkeitsbestimmungen, durch welche ich u. a. die Identität der verschiedenen Fractionen nachgewiesen, nicht so angestellt seien, dass sie genaue Resultate liefern konnten⁴⁾. Er hat beobachtet, „dass häufig der Gehalt an gelüster Substanz fortwährend abnimmt, wenn man eine Lösung bei geringem Temperaturwechsel wochenlang stehn lässt, und glaubt nicht, dass man bisher bei Löslichkeitsbestimmungen dies hinreichend berücksichtigt hat“⁵⁾.

¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 481, sowie ausführlicher Liebig's Annalen 177, S. 68.

²⁾ Ich arbeitete mit einer stark rauchenden Säure, welche die angewandten 50 Gr. Nitrobenzol beim Digeriren in warmem (nicht kochendem) Wasser in einigen Stunden vollkommen in Sulforsäure umwandelte, während Limpricht für die Sulfurirung der grossen Mengen Nitrobenzol vielleicht längere Zeit zu erhitzen genöthigt war.

³⁾ V. Meyer und Michler. diese Berichte VIII, S. 572; Barth und Senhofer, ibid. S. 754.

⁴⁾ Liebig's Annalen 177, S. 64.

⁵⁾ Diese Berichte VII, S. 350.

Gegenüber diesen letzteren Bemerkungen halte ich es für nöthig zu erklären, dass ich meine Löslichkeitsbestimmungen nach der Art, wie sie ausgeführt wurden, für zuverlässig und frei von den von Limpricht gerügten Fehlern halten muss. Ich werde in der folgenden Abhandlung das Verfahren, welches ich zu Löslichkeitsbestimmungen anzuwenden gewohnt bin und welches mir stets in kürzester Frist constante Resultate geliefert hat, beschreiben, und möchte hier nur bemerken, dass ich die von Limpricht publicirten Beobachtungen über die unregelmässige Abscheidung von Salzen aus Lösungen, wenn die Abscheidung durch ruhiges Stehenlassen bewirkt wird, durch ähnliche, von mir (und wohl vielen anderen Chemikern) schon seit lange gemachten Beobachtungen bestätigen kann. Wenn aber Limpricht annimmt (diese Ber. VIII, S. 350), dass auf solche Art (d. h. durch ruhiges Stehenlassen der warm bereiteten Lösung) die Löslichkeit in der Regel bestimmt werde, so erlaube ich mir dem gegenüber zu bemerken, dass ich wenigstens niemals Löslichkeitsbestimmungen auf diese Weise ausgeführt habe.

301. Victor Meyer: Ueber die Bestimmung der Löslichkeit.

(Eingegangen am 22. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In seiner interessanten Abhandlung „Ueber Löslichkeitsbestimmungen“ theilt Limpricht¹⁾ mit und belegt es durch viele Versuche, dass warm gesättigte Lösungen oft durch tage- oder wochenlanges Stehen im Kellerraum nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden können. Diese Thatsache ist, wie ich glaube, nicht schwer zu verstehen; das Unbequeme einer solchen Verfahrensart für Löslichkeitsbestimmungen folgt aus den bekannten Lösungserscheinungen der Krystalle, sowie den 1853 von Bischof²⁾ ausgeführten Versuchen und den interessanten, neuerdings von Lecoq de Boisbaudran³⁾ publicirten Arbeiten über die Lösungen. Da nun Limpricht annimmt, dass auf diese Art, welche zudem den Nachtheil grossen Zeitverlustes hat, die Löslichkeit in der Regel bestimmt werde, und aus diesem Grunde die Genauigkeit der von mir publicirten Löslichkeitsbestimmungen anzweifelt⁴⁾, ja selbst nach dieser Methode (die er dahin modificirt, dass er die Lösungen durch Wochen bis zur constanten Zusammensetzung stehen lässt), Bestimmungen ausführt (Ann. 177, 68 ff.), so sehe ich mich veranlasst, das Verfahren, nach welchem ich stets Löslichkeits-

¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 350.

²⁾ Bischof, Jahresber. 1853, S. 386.

³⁾ Compt. rend. 80, 1007; Chem. Centralbl. 1876, S. 386.

⁴⁾ Liebig's Annalen 177, S. 64.

bestimmungen ausführe, und welches bei einer Zeitdauer von wenigen Stunden scharfe und vor Allem durchaus vergleichbare Resultate liefert, kurz mitzuthellen. Diese Vortheile erreicht dasselbe dadurch, dass die Abscheidung der gelösten Substanz in grossen Krystallen unmöglich gemacht wird, dieselbe vielmehr als Pulver ausfällt, dass Flüssigkeit und Krystallmehl aufs Innigste mit einander gemischt werden, und dass die Temperatur während der Abscheidung der Substanz nie niedriger wird als in dem Moment, in welchem die gesättigte Lösung für die Wägung genommen wird. Das Verfahren ist folgendes:

Die bezüglich ihrer Löslichkeit mit einander zu vergleichenden Substanzen werden in zwei gleich grossen, 50—60 Cc. fassenden Reagensgläsern in heissem Wasser gelöst, sobald Lösung erfolgt ist, die Reagensröhren in ein geräumiges Becherglas mit kaltem Wasser gestellt und nun mit scharfkantigen Glasstäben der Inhalt der Röhren so lange heftig umgerührt, bis derselbe die Temperatur des umgebenden Wassers angenommen hat. Man lässt nun das Ganze einige Zeit (ca. 2 Stunden) stehen, notirt die Temperatur des ebenfalls umgerührten Wassers im Becherglase, rührt den Inhalt der zwei Röhren nochmals mit den Glasstäben sehr heftig um, filtrirt dann sofort die für die Bestimmung erforderliche Menge durch trockene Faltenfilter in (mit den Deckeln) gewogene Tiegel und wägt die Flüssigkeit und dann den Abdampfückstand, resp. bestimmt auf beliebige Art die Menge der in der gewogenen Lösung enthaltenen Substanz. Bei diesem Verfahren ist es ganz gleichgültig, ob man die Substanz nach dem Erkalten 2 Stunden oder tagelang stehen lässt; man erreicht also in wenigen Stunden mit geringem Materialaufwand (ca. 10 bis 30 Cc. Lösung) dasjenige, was Limpricht's Verfahren erst in 3 bis 4 Wochen mit Aufwendung vieler hundert Cubikeentimeter erlangt. Bei Befolgung dieser Methode habe ich stets constante Resultate erhalten. Folgende Beispiele mögen hier Platz finden:

In zwei Reagensröhren von ca. 50 Cc. Inhalt wurde chlorsaures Kalium in heissem Wasser gelöst und unter Einhaltung obigen Verfahrens nach etwa 2 bis 3 Stunden aus jedem Glase ungefähr die Hälfte der Lösung genommen und für die Bestimmung verwandt.

1. Röhre: 10.9800 Grm. Lösung von 18° gaben 0.7025 Grm. Rückstand.

2. Röhre: 11.6289 Grm. Lösung von 18° gaben 0.7421 Grm. Rückstand.

100 Theile Wasser von 18° C. lösen also:

Portion 1.	Portion 2.
6.88	6.81

Die Röhren wurden nun mit dem Reste der Lösung und des Krystallpuffers etwa 24 Stunden stehen gelassen, dann der Inhalt

derselben wieder heftig umgerührt und von Neuem Bestimmungen ausgeführt. Die Temperatur war auf 17° C. gesunken

1. Röhre: 9.4151 Grm. Lösung gaben 0.5899 Grm. Rückstand.
2. Röhre: 10.4340 Grm. Lösung gaben 0.6525 Grm. Rückstand.

100 Theile Wasser lösen also bei 17° C.:

Portion 1.	Portion 2.
6.68	6.67

Wie man sieht, kommt bei diesen Bestimmungen die Temperaturdifferenz von 1° C. deutlich zum Ausdruck, während die von Limpricht beobachteten Unregelmässigkeiten ausbleiben.

Da Limpricht u. a. mittheilt (Berichte VIII, 351), dass die Lösung des brombenzolsulfosauren Bariums (welche Modification, führt er nicht an) selbst nach 16tägigem Stehen ihren Gehalt noch ändere und er dieselbe deshalb bei der Löslichkeitsbestimmung 28 Tage stehen lassen musste, so ist es vielleicht nicht ohne Interesse, zu zeigen, dass bei Einhaltung des obigen Verfahrens die Lösung dieses Salzes bereits nach ca. 2 Stunden eine vollkommen constante Zusammensetzung besitzt.

Brombenzolsulfosaures Barium (aus Brombenzol und rauchender Schwefelsäure) wurde in ca. 40 Cc. heissen Wassers gelöst und unter Einhaltung der oben beschriebenen Massregeln nach einigen Stunden ein Theil der Lösung zur Löslichkeitsbestimmung verwandt. Diese ergab:

26.9613 Grm. Lösung von 17° 5 gaben 0.8592 Grm. bei 130° getrockneten Rückstand.

100 Theile Wasser von 17° 5 lösen also 3.28 Theile Bariumsalz.

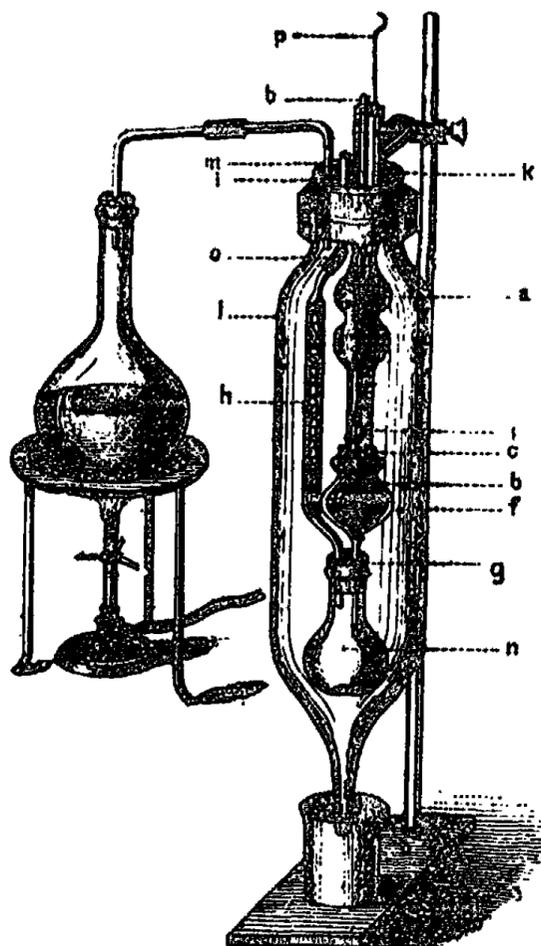
Der Rest der Lösung und Krystalle blieb mehrere Tage stehen und wurde dann abermals der Bestimmung unterworfen, welche ergab:

10.2210 Grm. Lösung von 17° 5 gaben 0.3277 Grm. bei 130° getrockneten Rückstand.

100 Theile Wasser lösen also bei 17° 5 3.31 Theile Bariumsalz, also eine Uebereinstimmung, die nicht besser gewünscht werden kann.

Da, wie aus Obigem erhellt, die Bestimmung der Löslichkeit nicht nur ein sehr scharfes, sondern auch sehr rasch ausführbares Mittel zur Vergleichung von Salzen ist, so schien es mir wichtig, genaue Löslichkeitsbestimmungen auch für solche Körper ausführen zu können, deren Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur zu gering ist, also eine Vorrichtung herzustellen, mit deren Hilfe die Löslichkeit auch in hoher Temperatur (z. B. beim Siedepunkt des Wassers) mit eben so grosser Genauigkeit ausführbar ist, wie bei niederen Wärmegraden. Bestimmt man die Löslichkeit in heissem Wasser durch Filtration mittelst eines geheizten Filters, so werden durch Abkühlung und Verdunstung während des Filtrirens wesentliche Fehler involvirt. Die

Probe aus der heissen Flüssigkeit mit einer Filterpipette zu nehmen, hat ebenfalls grosse Uebelstände. Ich habe deshalb einen Apparat construirt, dessen Theile sich in jedem Laboratorium finden und dessen Zusammenstellung weder eine Schwierigkeit bietet noch irgend erheblichen Zeitaufwand erfordert. Ist der Apparat einmal hergerichtet, so kann man mit demselben beliebig oft Löslichkeitsbestimmungen beim Siedepunkt des Wassers (oder auch einer andern Temperatur) ausführen, welche bei fast gleich grosser Genauigkeit nicht mehr Zeit oder Sorgfalt erfordern, wie die bei Zimmertemperatur ausgeführten Bestimmungen. Das Princip, auf welchem die Vorrichtung beruht, ist, dass das die gesättigte Lösung und Krystalle enthaltende Gefäss sowie das trockne Filter und das zur Aufnahme des Filtrats bestimmte Gefäss sich mit einander in einem vom Dampfe siedenden Wassers durchströmten Raume befinden, während dabei sowohl das Filter als das Innere der genannten Gefässe vor jeder Berührung mit dem Wasserdampfe geschützt ist. Die Auflösung der Substanz sammt den ungelösten Krystallen befindet sich in der (ca. 40 °C. fassenden) Kugelhöhre *a* (s. Figur), in welche man, nachdem dieselbe bereits die richtige Temperatur erhalten hat, einige Krystalle und die in einem andern Gefässe bereitete heisse Auflösung des zu untersuchenden Körpers bringt. Das untere Ende der beiderseitig offenen Kugelhöhre ist durch einen (in der Figur nicht sichtbaren) einmal durchbohrten Kautschukpfropf geschlossen, dessen Durchbohrung wiederum durch den Glasstab *b* verschlossen ist. Die Kugelhöhre *a* steckt unten in dem dickwandigen Stück Kautschukschlauch *c*, welches eine luftdichte Verbindung zwischen ihr und dem, das trockene Papierfilter tragenden Trichter *f* herstellt. Letzterer befindet sich in der einen Oeffnung eines doppelt durchbohrten Kautschukstopfens *g*, welcher den für die Aufnahme des Filtrats bestimmten, ca. 30—40 CC. fassenden Kolben *n* schliesst. Die durch die hineinfließende Flüssigkeit verdrängte Luft entweicht aus dem Kolben durch das aus einem Glasstück bestehende Chlorcalciumröhrchen *h*, das man sich in wenigen Minuten vor der Lampe auszieht, und das, einmal gefüllt, für zahlreiche Versuche ausreicht. An seinem oberen Ende ist es durch einen Kautschukschlauch *o* mit dem, die Communication mit der Atmosphäre herstellenden Glasrohr *i* verbunden. Letzteres, sowie das obere Ende der Kugelhöhre *a* steckt in einem weiten Kautschukpfropfen *k*, welcher die, die ganze Vorrichtung umschliessende (ca. 300^{mm} lange und 77^{mm} weite) Glasallonge *l* schliesst und durch dessen dritte Durchbohrung (bei *m*) ein Strom Wasserdampf durch den Apparat geleitet wird. Vor dem Versuche wird der Kolben *n* zusammen mit dem Chlorcalciumröhrchen *h* (selbstverständlich ohne Kork oder Kautschukverschluss) gewogen, dann die Theile des Apparates verbunden und für dichten Schluss durch Ligaturen



am Stopfen *g* und Kautschukschlauch *o* gesorgt. Das obere Ende der Röhre *i* kann man zweckmässig mit einer Chlorcalciumröhre verbinden, um zu verhindern, dass durch dieselbe Feuchtigkeit aus der Luft angezogen wird. Man leitet nun einen kräftigen Dampfstrom durch den Apparat, während man von Zeit zu Zeit durch heftiges Auf- und Abschieben des dicken Silber- oder Platindrahtes *p*, welcher, unten spiralförmig gewunden, ganz lose den Glasstab *b* umgiebt, die Flüssigkeit und Krystalle im Kugelrohr *a* innig mit einander mischt. Nach ca. 15 Minuten währendem Durchleiten des Dampfstromes ist die Temperatur constant, die Lösung im Kugelrohr zeigte dann die nicht mehr veränderliche Temperatur 98° (bedingt durch den niedrigeren Barometerstand in Zürich). Temperaturmessungen sind daher während der ganzen Operation nicht erforderlich. Man öffnet nun, während fortdauernd Dampf durch den Apparat strömt, durch langsames

Emporziehen des, unten etwas zugespitzten Glasstabes *b* das untere Ende der Kugelhöhre und hat es somit in der Gewalt, die Flüssigkeit langsam oder schneller filtriren zu lassen. Die aus dem Kolben *n* verdrängte Luft entweicht durch das Chlorcalciumrohr, in welchem der Wasserdampf zurückgehalten wird. (Uebrigens kann das Chlorcalciumrohr, wenigstens wenn man mit nicht zu wenig Lösung arbeitet, ohne Gefahr fortgelassen und durch einen Kautschukschlauch ersetzt werden, da die Menge des so verloren gehenden Wasserdampfes nach besonders angestellten Versuchen verschwindend klein ist.) Bei Substanzen, welche schwierig filtriren, könnte man an dem Rohr *i* einen Schlauch anbringen und, indem man an diesem mit dem Munde saugt, die Filtration beschleunigen. Nach beendigter Filtration, die bei meinen Versuchen für ca. 40 Grm. Lösung kaum eine Minute beanspruchte, lässt man erkalten, trocknet den nun gefüllten Kolben *n* sammt dem Chlorcalciumröhrchen mit Fließpapier gut ab und wägt sie (nach Entfernung des Kautschukpfropfs *g* und Trichters *f*) wieder mit einander (das Gewicht des vollen Kolbens sammt Chlorcalciumrohr betrug nie mehr als ca. 68 Grm.). Man spült dann den Inhalt des Kolbens in eine gewogene Schale und bestimmt den Abdampfrückstand. So sind folgende Resultate gewonnen worden:

Löslichkeit des Kaliumchlorats bei 98° C.

- I. Versuch: 13.977 Grm. Flüssigkeit hinterliessen 4.9897 Grm. Rückstand;
 II. Versuch: 39.9839 Grm. Flüssigkeit hinterliessen 14.2338 Grm. Rückstand;
 III. Versuch: 42.3925 Grm. Flüssigkeit hinterliessen 15.1404 Grm. Rückstand.

100 Theile Wasser von 98° C. lösen also:

I.	II.	III.
55.54	55.40	55.55

Theile chloresures Kalium.

Ohne Zweifel kann der Apparat auch für andere Temperaturen benutzt werden, indem man die Allonge unten schliesst und sie, anstatt mit Dampf, mit heissem Wasser füllt, das man auf die gewünschte Temperatur erkalten lässt, oder indem man den Dampf von Alkohol resp. anderen Flüssigkeiten zur Heizung anwendet.

Bei vorstehenden Versuchen hat mich Hr. G. Ambühl wesentlich unterstützt; ich sage denselben für seine Hilfe meinen besten Dank.

Zürich, Juli 1875.

302. Paul Behrend: Ueber eine bequeme Darstellung von Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 .

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

Die mannigfaltigen Analogien, welche zwischen Carbonsäuren und Sulfonsäuren herrschen, lassen die Untersuchung, ob sich auch zwischen Carbamiden und Sulfamiden ähnliche Analogien wiederfinden, besonders interessant erscheinen. Hierzu scheint es vor Allem wichtig, eine bequeme Methode aufzufinden, das Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 , als den dem Chlorkohlenoxyd entsprechenden Körper, in grösserer Menge darzustellen, da die bis jetzt von Regnault¹⁾, Carius²⁾ und Gustavson³⁾ angegebenen Methoden entweder nur kleine Mengen dieses Körpers ergeben oder in ihrer Ausführung ziemlich umständlich sind.

Auf Veranlassung des Hrn. Keil studirte ich eine von Hrn. Williamson⁴⁾ kurz angegebene Beobachtung, wonach sich bei fortgesetzter Destillation von Sulfuryloxychlorid ($\text{SO}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{Cl}$) kleine Mengen von Sulfurylchlorid als Zersetzungsprodukt zeigen sollen.

Ich erhitzte daher reines Sulfuryloxychlorid, welches durch Vereinigung von Schwefelsäureanhydrid mit Chlorwasserstoff erhalten war, längere Zeit in einer mit Rückflusskühler versehenen Retorte, konnte jedoch kaum eine Zersetzung constatiren; wohl aber erzielte ich über Erwarten günstige Resultate, als ich Sulfuryloxychlorid in zugeschmolzenen Röhren 12—14 Stunden im Paraffinbade auf $170\text{--}180^\circ$ erhitzte und hierauf den Röhreninhalt aus dem Wasserbade abdestillirte. Es ging hierbei eine beträchtliche Menge einer leichtflüssigen, wasserhellen und äusserst stechend riechenden Substanz über. Meine Vermuthung, dass dies das reine Sulfurylchlorid sei, wurde sowohl durch den Siedepunkt, den ich nach einmaligem Rectificiren ganz constant bei 70° fand, als auch durch die Analyse bestätigt.

Chlor- und Schwefelbestimmung wurden nach den Methoden von Carius vorgenommen und ergaben folgende Resultate:

I. 0.485 Grm. Substanz ergaben 0.92 Ag Cl oder 0.2276 Cl, d. i. 52.32 pCt. Cl.

II. a) 0.563 Grm. Substanz ergaben 0.975 Ba SO_4 od. 0.1339 S, d. i. 23.78 pCt. S.

b) 0.7255 Grm. Substanz ergaben 1.2607 Ba SO_4 od. 0.173 S, d. i. 23.86 pCt. S.

Die Formel SO_2Cl_2 verlangt 52.59 pCt. Cl. und 23.70 pCt. S. Das specifische Gewicht des Körpers bestimmte ich zu 1.661.

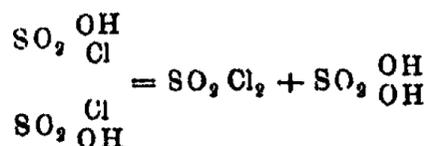
¹⁾ Journ. pr. Chem. 19, S. 284.

²⁾ Jahresber. d. Chem. 11, S. 93.

³⁾ Diese Ber. VI, S. 9

⁴⁾ Journ. pr. Chem. 78, S. 73.

Der Zersetzungsprocess scheint demnach nach folgender Gleichung zu verlaufen:



Ich bin augenblicklich noch mit dem Studium des Verhaltens der auf diese so einfache Weise darzustellenden Sulfurylchloride zu andern chemischen Verbindungen beschäftigt und hoffe der Gesellschaft bald weitere Mittheilungen, zunächst über die Einwirkung dieses Körpers auf Amide, vorlegen zu können.

Phys. chem. Labor. des Hrn. Prof. Wiedemann.

Leipzig, den 1. Juli 1875.

303. Emil Fischer: Ueber aromatische Hydrazinverbindungen.

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium Strassburg.)

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 26. Juli; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die in der ersten Mittheilung¹⁾ erwähnte Bildungsweise der aromatischen Hydrazinbasen durch Zersetzung ihrer sulfonsauren Salze mit Salzsäure führte zu einer Darstellungsmethode, welche durch Anwendung von salpetrigsaurem Kali das lästige Arbeiten mit salpetriger Säure umgeht, die Isolirung der sulfonsauren Salze überflüssig macht und so die Gewinnung der Hydrazinverbindungen in beliebiger Menge auf bequeme und wenig kostspielige Weise ermöglicht.

Zu einem durch Eis abgekühlten Gemisch von 20 Th. Anilin, 80 Th. Wasser und 50 Th. Salzsäure (spec. Gew. 1.19) werden 25 Th. käufliches KNO₃ langsam zugegeben und diese Flüssigkeit in eine abgekühlte Lösung von überschüssigem käuflichem Na₂SO₃ allmählich eingetragen, wobei ein grosser Theil des sich hierbei bildenden Diazobenzolsulfonsauren Natrons in gelben, krystallinischen Flocken ausfällt.

Ist bei diesen Operationen für Abkühlung gesorgt, so kann man Mengen von 20—30 Gr. Anilin ohne besondere Vorsicht auf einmal verarbeiten.

Mehrere solcher Portionen werden jetzt vereinigt, mit HCl beinahe neutralisirt, mit Essigsäure schwach angesäuert, auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erwärmt und mit Zinkstaub bis zur Entfärbung behandelt; die heiss abfiltrirte, farblose Lösung wird

¹⁾ Diese Berichte VIII, 598.

unter Zugabe von HCl bis zur Hälfte ihres Volumens eingeengt, mit etwa $\frac{1}{4}$ Volumen conc. HCl versetzt und weiter eingedampft. Sobald eine Probe beim Erkalten nicht mehr die festen Krystallkrusten des hydrazinsulfonsauren Natrons, sondern weiche, fettig anzufühlende Blättchen des salzsauren Phenylhydrazins abscheidet, welche nach Zusatz von Alkalien einen Fehling'sche Lösung reducirenden, ätherischen Anzug liefern, lässt man die Flüssigkeit erkalten; die ausgeschiedene Krystallmasse wird colirt, abgepresst und die Mutterlaugen weiter verdampft. Die vereinigten Krystallisationen werden in Wasser gelöst, mit Natronlauge übersättigt und mit Aether extrahirt. Beim Abdestilliren des letzteren bleibt ein öliger Rückstand, der mit kohlensaurem Kali getrocknet, bei der Destillation zum grössten Theil von 230—236° übergeht. Geringe Mengen von Ammoniak, die von der Zersetzung nicht flüchtiger Nebenprodukte herzuführen scheinen, entfernt man leicht durch mehrstündiges Stehen im Vacuum über Schwefelsäure; eine zweite Rectification liefert jetzt ein von 231—235° übergehendes Destillat von fast reinem Phenylhydrazin.

Aus 900 Gr. Anilin wurden ohne besondere Sorgfalt 600 Gr. dieses Productes gewonnen.

Zur Analyse diente eine besondere von 233—234° siedende Fraction.

	Gefunden.	Berechnet für $C_6H_5 \cdot N_2H_3$.
C	66.67	66.67
H	7.65	7.41
N	25.9	25.93.

Das Phenylhydrazin ist bei Sommertemperatur ein schwach gelbes, öliges Liquidum von eigenthümlichem, schwach aromatischem Geruch; in einer Kältemischung erstarrt es rasch, ebenso beim längeren Stehen in kühlen Räumen; es bildet laugfaserige, farblose, glasglänzende Krystalle. Schmelzp. 23—23°.5 (uncorrigirt). In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich, leichter in heissem, unlöslich in concentrirten Alkalien; mit Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol etc. mischt es sich in jedem Verhältniss. Vom Licht wird es nicht verändert, bei Luftzutritt färbt es sich durch oberflächliche Oxydation dunkelroth.

Seine Salze zeichnen sich durch Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit aus.

1) $C_6H_5 \cdot N_2H_3 \cdot HCl$ krystallisirt aus siedendem Alkohol in seideglänzenden Blättchen; in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem schwerer löslich.

2) $C_6H_5 \cdot N_2H_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ fällt beim Zusammenbringen einer ätherischen Hydrazin- mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung in gelben Nadeln aus; in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich (N gef. 20.95, ber. 20.6).

3) $(C_6H_5 \cdot N_2H_3)_2 H_2SO_4$ krystallisirt aus heissem, verdünnt-

tem Weingeist in farblosen, seideglänzenden Blättchen (S gef. 10.33, ber. 10.2). Seine wässrige Lösung reducirt Silbersalze sofort.

Gegen Reductionsmittel ist das Phenylhydrazin in saurer Lösung sehr beständig; von oxydirenden Agentien hingegen wird es meist unter heftiger Gasentwicklung vollständig zerstört; bei Anwendung von HNO_3 entstehen hierbei verschiedene Nitrosubstitutionsprodukte des Benzols und Phenols.

Von concentrirten Alkalien wird es in der Wärme unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zersetzt.

In seinem übrigen chemischen Verhalten, soweit dasselbe bis jetzt gegen Säurechloride, Schwefelkohlenstoff, Kohlensäure und salpetrige Säure constatirt werden konnte, manifestirt sich das Phenylhydrazin einerseits als Indigokörper, andererseits als Aminbase, woraus sich in Uebereinstimmung mit den analytischen Daten die rationelle Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, deren weitere Diskussion ich unten versuchen werde, mit ziemlicher Gewissheit ergibt.

Verhalten des Phenylhydrazins zu Säurechloriden.

Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf phenylhydrazinsulfonsaures Kali wurde, wie bereits mitgetheilt¹⁾, ein Dibenzoylphenylhydrazin erhalten; dasselbe entsteht weit leichter aus der freien Base. Benzolsulfochlorid wirkt ebenfalls in energischer Weise auf die Base ein, wobei eine dem Benzolsulfamid analog zusammengesetzte Verbindung entsteht. Zur Darstellung derselben bringt man zu einer ätherischen Lösung von 2 Molekülen Phenylhydrazin allmählig 1 Molekül $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$; die sich ausscheidende Krystallmasse wird mit Aether gewaschen, dann zur Entfernung des salzsauren Salzes mehrmals mit Wasser ausgekocht und der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält weisse, verfilzte Nadeln von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (gef. C 57.84, H 4.97, N 11.8; ber. C 53.06, H 4.84, N 11.3).

Acetylchlorid, Phtalylchlorid, Essigsäureanhydrid wirken ebenfalls heftig auf die Hydrazinbasen ein.

Phenylhydrazin und CS_2 .

Ein Gemisch von gleichen Molekülen CS_2 und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3$ erstarrt rasch unter bedeutender Wärmeentwicklung zu einer krystallinischen Masse; da jedoch in Folge der Temperaturerhöhung schon theilweise Zersetzung des Produktes eintritt, so empfiehlt es sich, Aether oder überschüssigen Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel zuzusetzen; bei Anwendung von 3 Th. CS_2 auf 1 Th. Base verläuft die Reaction glatt; die sich abscheidende Krystallmasse kann nicht

¹⁾ Diese Berichte VIII, 590.

ohne Zersetzung umkrystallisirt werden; sie wurde deshalb zur Reinigung nur mit Aether sorgfältig gewaschen und im Vacuum einige Stunden getrocknet.

Die Analyse führte zu der Formel $(C_6H_5 \cdot N_2H_3)_2CS_2$. (Gef. C 53.27, H 5.4, N 19; ber. C 53.43, H 5.5, N 19.18.)

Die Substanz zersetzte sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Abgabe von H_2S ; rasch erfolgt diese Umwandlung beim Erhitzen auf $90 - 100^\circ$, wobei ein aus Alkohol in farblosen Prismen krystallisirender Körper entsteht.

In alkoholischem Kali löst sie sich beim Erwärmen leicht, ohne Farbenercheinung; Zusatz von Wasser verändert diese Lösung nicht; durch Säuren werden weisse Blättchen ausgefällt.

Bildungsweise und charakteristische Reactionen dieser Hydrazinverbindung sind im Wesentlichen denen des sulfocarbaminsauren Ammoniaks vollständig analog und machen die Annahme einer analogen Constitution für ersteres sehr wahrscheinlich.

Phenylhydrazin und CO_2 .

Trockene CO_2 verbindet sich mit Phenylhydrazin zu einer weissen, krystallinischen Substanz; leichter und vollständiger vollzieht sich diese Umwandlung beim Einleiten von Kohlensäure in eine kalte Emulsion von 1 Th. Phenylhydrazin und 10 Th. Wasser; durch rasches Abfiltriren des Niederschlages, starkes Pressen zwischen Fliesspapier und Waachen mit Aether erhält man eine rein weisse, krystallinische Masse, die nach raschem Trocknen im Vacuum bei der Analyse die der Formel $(C_6H_5 \cdot N_2H_3)_2CO_2$ entsprechenden Zahlen gab. (Gef. C 59.83, H 6.2, N 21.73; ber. C 60, H 6.15, N 21.54.)

Der Körper ist in kaltem Wasser und Aether schwer löslich, leicht in Alkohol, konnte aber aus dieser Lösung nicht mehr isolirt werden; von Säuren und warmem Wasser wird er leicht zersetzt; an der Luft zieht er unter Zersetzung begierig Wasser an und zerfliesst zu einer rothbraun gefärbten, öligen Masse; mit CO_2 verflüchtigt er sich leicht, reducirt Fehling'sche Lösung augenblicklich und besitzt einen ziemlich intensiven, dem Phenylhydrazin ähnlichen Geruch.

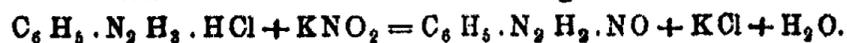
In Betreff der Constitution dieser Verbindung kann die vollständige Analogie mit dem carbaminsauren Ammoniak in Bildungsweise und Eigenschaften auch wohl hier als genügender Anhaltspunkt gelten.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phenylhydrazin.

Gasförmige, salpetrige Säure zersetzt die Hydrazinverbindungen selbst in verdünnter ätherischer Lösung und bei starker Abkühlung rasch unter Bildung von harzartigen, dunkel gefärbten Produkten; weit einfacher und glatter verläuft die Einwirkung des salpetrigsauren Kali's auf salzsaures Phenylhydrazin; bringt man zu einer abgekühlten

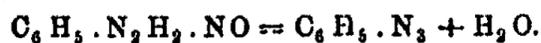
Lösung von 1 Th. des Salzes in 10 Th. Wasser überschüssiges KNO_3 , so wird die Flüssigkeit bald trübe und scheidet nach kurzer Zeit hellgelbe, krystallinische Flocken ab; dieselben werden rasch abfiltrirt, ausgewaschen, zwischen Fließpapier gepresst, in warmem Aether gelöst und mit Ligroin ausgefällt. Die so erhaltenen, schwach gelben Blättchen haben im Vacuum getrocknet die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_2\text{NO}$. (Gef. C 52.63, H 5.5, N 30.33; ber. C 52.55, H 5.1, N 30.65).

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Durch seine Reactionen ist der Körper als ein Nitrosoderivat des Phenylhydrazins charakterisirt; das Vorhandensein der Nitrosogruppe wurde durch Bildung der Liebermann'schen Farbstoffe beim Zusammenbringen mit conc. Schwefelsäure und Phenolen nachgewiesen. Beim Erhitzen tritt Zersetzung unter Entwicklung rother Dämpfe ein; oxydirende Agentien wirken ebenso; mit Zink und Schwefelsäure in alkoholischer Lösung behandelt, liefert die Substanz beträchtliche Mengen von Anilin. An der Luft auf Fließpapier lässt sie sich längere Zeit ohne wesentliche Veränderung aufbewahren, während sie in verschlossenen Gefässen eigenthümlicher Weise bald in eine dunkelbraune, heftig riechende Flüssigkeit verwandelt wird. Bemerkenswerth ist die physiologische Wirkung ihrer Dämpfe, welche der des Amylnitrits ähnlich ist, dieselbe an Intensivität aber weit übertrifft.

Von besonderem Interesse ist die Zersetzung des Phenylnitrosohydrazins in wässriger Lösung, wobei durch einfache Wasserabspaltung das von Griess¹⁾ aus dem Diazobenzolperbromid dargestellte Diazobenzolimid entsteht:



Die Reaction tritt schon in der Kälte ein und veranlasst stets das Auftreten von Diazobenzolimid schon bei der Darstellung der Nitrosoverbindung; rascher vollzieht sich dieselbe in der Wärme; in letzterem Falle ist es jedoch nothwendig, die Flüssigkeit stark alkalisch zu machen, weil bei Anwendung von reinem Wasser aus noch unbekanntem Ursachen secundäre Zersetzungen eintreten, welche die Bildung von Anilin und anderen harzigen Produkten zur Folge haben.

Am zweckmässigsten erhitzt man das Phenylnitrosohydrazin mit dem zehnfachen Gewicht verdünnter Kalilauge langsam zum Kochen; es schmilzt zunächst und löst sich bei höherer Temperatur grösstentheils auf; diese Lösung trübt sich bald wieder durch Ausscheidung eines intensiv riechenden Oeles. Zur Réinigung wurde dasselbe mit Wasserdämpfen destillirt, mit Chlorcalcium getrocknet und nochmals im Vacuum destillirt.

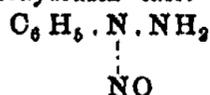
Die Analyse ergab die dem Diazobenzolimid entsprechenden Zahlen.

	Gefunden.	Berechnet.
C	60.35	60.5
H	4.46	4.2

Der Vergleich mit einem zur Controle nach der Methode von Griess dargestellten Produkte ergab ausserdem eine vollkommene Uebereinstimmung der beiden Substanzen in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten, so dass über ihre Identität kein Zweifel mehr sein kann.

Diese neue Bildungswiese des Diazobenzolimids eignet sich wegen der Glattheit aller Reactionen sehr gut zur Darstellung desselben; sie giebt ausserdem genügenden Aufschluss über die Constitution dieses eigenthümlichen Körpers.

Für das Phenylnitrosohydrazin lässt sich die rationale Formel

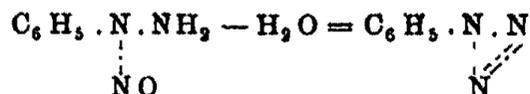


leicht aus folgenden Gründen herleiten:

1) Die Reduction zu Anilin und die Verschiedenheit von den Baeyer'schen¹⁾ Nitroverbindungen in ihrem Verhalten gegen aromatische Basen, Phenole etc. beweisen genügend, dass die Nitrosogruppe am Stickstoff sitzt.

2) Durch die Untersuchungen von Heintz²⁾, Geuther und Krentzhage³⁾ und Griess⁴⁾ ist hinreichend constatirt, dass die salpetrige Säure nur mit einer Imidgruppe unter Bildung einer an Stickstoff gebundenen Nitrosogruppe in Reaction tritt.

Einfache Wasserabspaltung führt dann von obigem Schema in ungesetzener Weise zu der von Kekulé⁵⁾ bereits als wahrscheinlich hingestellten Formel des Diazobenzolimids.



Mit diesen Betrachtungen kann die Constitutionsfrage der Hydrazinverbindungen im Wesentlichen als abgeschlossen angesehen werden; es bleibt nur noch ein Punkt unentschieden, nämlich die Art der Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen des Phenylhydrazins. Diese Frage ist abhängig von der Anschauung über die Natur der Diazokörper.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 809. 968.

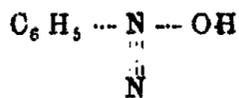
²⁾ Ann. Chem. u. Pharm. CXXXVIII, 316.

³⁾ Ibid. CXXXVIII, 161.

⁴⁾ Diese Berichte VIII, 218.

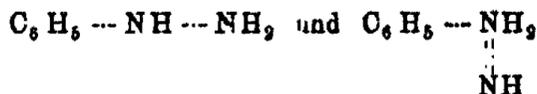
⁵⁾ Kekulé Lehrb. III, 280.

Der älteren Kekulé'schen Auffassung des Diazobenzols als $C_6H_5 \cdot - N \equiv N - OH$ stellte Strecker¹⁾ bei Entdeckung der hydrazinsulfonsauren Salze, veranlasst durch die grosse Verschiedenheit der Azo- und Diazokörper, eine Hypothese entgegen, die dem Diazobenzol die Formel



zuschreibt.

Beiden Anschauungen entsprechend, lassen sich für das Phenylhydrazin ebenfalls die Formeln



aufstellen.

Ich habe bisher zur Entscheidung dieser Frage vergeblich nach einer anderen Synthese des Phenylhydrazins aus Anilin und Hydroxylaminabkömmlingen gesucht, hoffe jedoch durch das Studium der Methyl- und Aethyl-derivate der Hydrazinbasen, namentlich in Bezug auf ihr Verhalten gegen salpetrige Säure, zu bestimmten Resultaten zu gelangen.

304. A. Schüller und V. Wartha: Ueber das Bunsen'sche Riscalorimeter.

(Aus dem Polytechnicum in Buda-Pest.)

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

Dem Umstand, dass Bunsen's Calorimeter nicht nur der subtilsten Wartung, sondern zu seiner Instandhaltung bedeutende Quantitäten fast chemisch reinen Schnees bedarf, ist es wohl zuzuschreiben, dass dieses empfindliche Instrument bis jetzt nur in einem einzigen Falle, und zwar von Weber²⁾ zur Bestimmung der spec. Wärme von Kohlenstoff, Silicium und Bor benutzt wurde. In seiner ersten Abhandlung erwähnt Weber, dass er wegen Schneemangel den interessantesten Theil seiner Arbeit unterbrechen musste; während in der zweiten Abhandlung erwähnt wird, dass das Calorimeter von Februar bis Juli in reines Seeeis gesetzt wurde. Weber hat also mit dem Instrumente den Sommer hindurch gearbeitet; nur findet sich in der erwähnten Abhandlung keine Beschreibung der benutzten Einrichtung und weist auch der Umstand, dass Weber reines Seeeis benutzte

¹⁾ Diese Berichte IV, 784.

²⁾ Die sp. W. von C, B, und Si von Fr. Weber. Programm der land- und forstw. Akademie Hohenheim. Stuttgart 1874.

darauf hin, dass das Calorimeter direct in das zerkleinerte Eis hineingesetzt wurde.

Wir wollen nun in folgendem einen von uns benutzten Apparat beschreiben, mit dem es gelingt, selbst bei Anwendung von ganz gewöhnlichem, mit Erde und Sand verunreinigtem Eise, monatelang ungestört zu arbeiten ohne das eigentliche Calorimeter zu berühren; gleichzeitig haben wir den bei calorimetrischen Versuchen so störenden Einfluss der Capillarität durch Ersetzung des Scalencalorimeters mittelst des Gewichtscalorimeters mit günstigem Erfolge eliminiert.

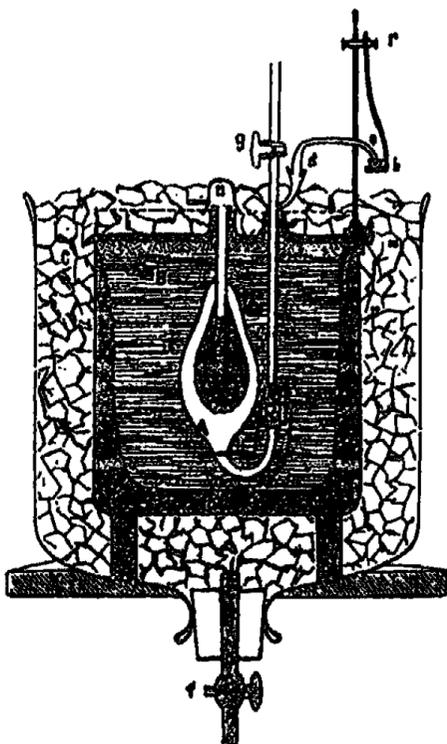
Wir wägen die Quantitäten des bei den Versuchen eingesaugten Quecksilbers, beseitigen den Einfluss der Capillarität durch eine eigenthümlich construirte Saugspitze und erreichen dadurch folgende Vortheile.

Der Apparat ist ganz und gar unabhängig von der Eintheilung, überhaupt von der Art der bis jetzt verwendeten Scalen; die Empfindlichkeit ist immer dieselbe, während beim Scalencalorimeter mit der Feinheit des Rohres die Capillarfehler in enormem Maasstabe wachsen. Da 1 Grm. Wasser von 100° C. auf 0° abgekühlt 1.5573 Grm. eingesaugten Quecksilber entspricht, so kann man mit der gewöhnlichen analytischen Waage Resultate erhalten, wie dies selbst bei Anwendung der feinsten Scalen nicht erreichbar ist. Ja vermehren wir nur um Weniges die Quantitäten der zu untersuchenden Körper, so sind feine Scalen überhaupt nicht mehr anwendbar¹⁾, während unser Gewichtscalorimeter ebenso lange verwendbar bleibt, so lange noch ein Eiskern und Quecksilber genug vorhanden ist.

Die Construction unseres Apparates ergibt sich leicht aus Fig. 1. Wir gaben dem inneren Gefässe *A* eine birnförmige Gestalt um bequem grössere Quantitäten Eis an dem inneren Cylinder erzeugen zu können; der Geissler'sche Hahn *g* wurde an dem Gefässe so angebracht, dass man die nöthigen Quecksilbermengen beliebig zufließen lassen kann. Bei *d* ist nun das Saugrohr *a* eingeschliffen und mit geschmolzenem Wachse gedichtet, die Spitze desselben taucht in ein mit Quecksilber gefülltes, kleines Glasnüpfchen, welches mit Hilfe der Klemmschraube *r* höher oder niedriger gestellt werden kann; derartige Gefässe müssen immer wenigstens zwei vorhanden sein, damit die Saugspitze nur auf kurze Augenblicke frei wird. Der ganze innere Glaskörper wird nun durch einen zweckmässigen Metallhalter

¹⁾ Ganz vorzüglich lässt sich eben nun das Gewichtscalorimeter zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Gasen verwenden. Wir verbrannten in einem eigenthümlich construirten Gefässe von kaum 2 Kubikcentimeter Inhalt während 8 Stunden so viel Sauerstoff in einer Wasserstoffatmosphäre (um keine Ozon- oder H_2O_2 -Bildung zu Stauung kommen zu lassen), dass ungefähr 0.9 bis 1 Grm. Wasser gebildet wurde; dabei sog der Apparat ca. 50 Grm. Quecksilber ein. Ein Scalencalorimeter ist dazu absolut unbrauchbar. Ebenso gut lässt sich das Gewichtscalorimeter zur Bestimmung der latenten Dampfwärme benutzen.

Fig. 1.



gefasst und bei *m* mittelst korkgefütterter Klemmen befestigt. Das Gefäss *B* richtet man ein für allemal auf folgende Weise her.

Man füllt dasselbe mit destillirtem Wasser und setzt es in eine geeignete Salz-Schneemischung, bis sich die Wandung mit einer ca. $1\text{--}1\frac{1}{2}$ Zoll dicken Eisschicht bedeckt hat. Hierauf hebt man das Gefäss aus der Eismischung, reinigt es äusserlich sehr vollkommen und bringt es in das äussere grosse Gefäss *C*, in welchem es mittelst Holzstützen festgehalten wird. Nun bringt man das eigentliche, auf bekannte Weise vorgerichtete Calorimeter in das Gefäss *B*, ohne dass es die Eisschicht der Wandung berührt, umgiebt das Holz des Gefässes mit fein vertheiltem chemisch reinem Eise, stülpt den gut passenden Weissblechdeckel¹⁾ darüber und hat nun nur noch den Zwischenraum zwischen dem Gefässe *C* und *B* mit nussgrossen Eisstücken derartig auszufüllen, dass auch der Deckel vollständig mit Eisbrocken bedeckt ist. Die innerste Röhre des Calorimeters hat man mit einem kleinen Gläschen *n* zu überstülpen.

¹⁾ Zur Herstellung künstlichen Schnees lässt sich mit vorzüglichem Erfolge ein ganz gewöhnliches Reibeisen verwenden. Die erhaltene Masse ist sehr voluminös, backt leicht zusammen; kurz ist von frischgefallenem Schnee gar nicht zu unterscheiden.

Um den so vorgerichteten Apparat im Gange zu erhalten, hat man nur immer das äussere unreine Eis zu ersetzen und das Schmelzwasser bei f ausfliessen zu lassen. Es ist nun leicht einzusehen, dass das eigentliche Calorimeter sich immer unter ganz constanten Verhältnissen befindet.

So lange der Eismantel vorhanden ist, so lange kann eben die Temperatur des mit demselben in Berührung befindlichen Wassers, in welchem das Calorimeter sitzt, nicht mehr und nicht weniger als 0° sein. Die Veränderungen, die durch äussere Wärme oder durch die Verunreinigung des äusseren Eises hervorgebracht werden, müssen durch den Eismantel im negativen oder positiven Sinne paralytisch werden; und gesetzt den Fall die Dicke des Mantels wächst in Folge des niedrigen Schmelzpunktes des äusseren Eises, so sind dennoch, bei den gebräuchlichen Dimensionen des Apparates Monate nothwendig um einen merkbaren, störenden Einfluss auszuüben. Ein sehr wichtiger Theil des Gewichtscalorimeters ist die bereits erwähnte Saugspitze, auf die wir hier näher eingehen müssen.

Will man eine derartige Spitze anfertigen, so schmilzt man ein Glasröhrchen möglichst gleichmässig zu und schleift das mit einer gefärbten Flüssigkeit gefüllte Röhrchen in etwas Glycerin so lange an einem Oelsteine bis der Durchbruch der Farbe die Entstehung einer äusserst feinen Oeffnung verräth. Die Form einer derartigen Saugspitze ist aus Fig. 2 ersichtlich.

Fig. 2.



Taucht man nun das am Calorimeter befestigte und mit Quecksilber gefüllte Saugröhrchen in das Quecksilbergefäss h (Fig. 1), so stellt sich der Zusammenhang beider Vorrichtungen bei reiner Metallfläche im Momente der Berührung her; der Sicherheit halber ist es jedoch zweckmässig, bei jedesmaliger Berührung das Saugröhrchen vermittelt einer Kieffeder oder eines hölzernen Stäbchens durch einen schwachen Schlag zu erschüttern. Das Zusammenfliessen der beiderseitigen Quecksilbermengen erfolgt dann immer ganz sicher. Wir überzeugten uns, dass mit Hilfe der so oben beschriebenen Vorrichtung, nur Bruchtheile von Milligrammen betragende Beobachtungsfehler resultiren und gedenken die Methode zu äusserst genauen Barometer- und Luftthermometer-Beobachtungen zu benutzen.

Wir untersuchten nun zunächst, ob überhaupt in merklicher Weise der Druck, unter dem das Innere des Calorimeters steht, einen Einfluss auf den Gang des Instrumentes ausübt. Die Untersuchung wurde mit einem Apparate ausgeführt, den wir in einer demnächst zu publicirenden, grösseren Abhandlung detaillirt beschreiben werden. Es stellte sich heraus, dass man durch geringe Aenderungen der

Quecksilbersäule, unter deren Druck das Innere des Instrumentes steht, den in demselben eingeschlossenen Eiskern zum Errieren oder zum Schmelzen bringen oder denselben unter constanten Verhältnissen belassen kann. Selbstverständlich üben auch andere Umstände, wie z. B. Schmelzpunktunterschiede zwischen dem inneren und äusseren unreinen Eise, ferner Leitungsfähigkeit der nicht vom Eise bedeckten Theile des Apparates etc. etc. bedeutenden Einfluss auf den Gang des Calorimeters; aber Alles dies lässt sich durch Druckveränderung in leichter Weise compensiren.

Die Zahlenresultate betreffend, die wir mit dem Gewichtscalorimeter erhielten, wollen wir folgende Versuchsdaten anführen.

I. Bestimmung des Wasserwerthes.

Reines destillirtes Wasser wurde in eine möglichst dünnwandige Kugel mit der Vorsicht eingeschlossen, dass dieselbe bei 100° gerade angefüllt wurde. Nach genauer Gewichtsbestimmung geschah die Erhitzung in einem besonders construirten Thermostaten. Wir überzeugten uns, dass die von Bunsen benutzte Vorrichtung (Umspülen des Gefässes mit Dampf, Annahme von 100° mit Berücksichtigung des herrschenden Barometerstandes etc.) nicht frei von Beobachtungsfehlern ist. Wir waren daher gezwungen immer direct mittelst eines zweiten Thermometers die gerade herrschende, immer von 100° um einige Grade abweichende Temperatur zu bestimmen und die Zahlenresultate auf 100° zu reduciren. Die detaillirte Beschreibung des Thermostaten geben wir in der ausführlichen Abhandlung.

Angewendet zum Versuch wurden nur 0.43085 Grm. Wasser.

Es zeigte sich dass 1 Grm. Wasser von 100° auf 0° C. abgekühlt 1.5578 Grm. Hg entspricht.

II. Specifische Wärme der angewandten Glassorte.

1.1525 Grm. Glas saugten von 100° bis 0° abgekühlt 0.32505 Grm. Quecksilber ein; die specifische Wärme dieser Glassorte beträgt daher

0.2087.

III. Spec. Wärme des metallischen Titans.

Das Material zu den Versuchen war seinerzeit von Hrn. Prof. V. Merz nach der von ihm beschriebenen Methode¹⁾ dargestellt worden.

Verwendet wurden 0.9107 Grm.

1 Grm. Ti von 100° auf 0° abgekühlt entspricht 0.3531 Grm.

¹⁾ V. Merz: Untersuchungen über das Titan, Silicium und Boron. Inaugural-Dissertation Zürich, 1864.

Quecksilber, die specifische Wärme des Präparates beträgt daher = 0.2267.

Diese Zahl multiplicirt mit dem Atomgewicht des Ti = 50 giebt als Atomwärme 11.33, also fast zweimal so viel, als das Dulong-Petit'sche Gesetz erfordert.

Durch dieses abnorme Resultat aufmerksam gemacht, untersuchten wir das vermeintliche Metall und fanden in der That bedeutende Quantitäten von Stickstoff darin; dasselbe entwickelt, mit Natronlauge gekocht, Ströme von Ammoniak; ebenso das Fluortitankalium (aber in bedeutend geringerer Quantität) aus dem das Titan von Hrn. Prof. Merz dargestellt wurde.

0.2400 Grm. des schwarzen Körpers lieferten 0.2623 Grm. Titansäure unter Verlust des Stickstoffs; daraus berechnet sich der Procentgehalt zu

66.08 = Titan
33.92 = Stickstoff.

Diese Zahlen entsprechen annähernd der Verbindung TiN_2 , jener Verbindung, die zuerst von Wöhler dargestellt und beschrieben wurde¹⁾. Multiplicirt man nun das Moleculargewicht mit der obigen specifischen Wärme, so erhält man als Atomwärme 17.68. Nach H. Kopp würde dem Ti und N im starren freien Zustande die Atomwärme 6.4 entsprechen, was für die Verbindung 19.2 ergeben würde. In Anbetracht der nicht ganz reinen Verbindung ist die Annäherung unserer Zahl an die theoretische immerhin bedeutend. Uebrigens gedenken wir in Kürze im Besitze reiner Titanmetalle zu kommen und dann die noch offene Frage betreffs der specifischen Wärme dieses interessanten Elementes aus der Gruppe des Kohlenstoffs-Siliciums durch directe Versuche zu entscheiden.

Schliesslich noch einige Zahlenresultate über die specifische Wärme einiger Stoffe, die vergleichsweise untersucht wurden.

So wurde gefunden die specifische Wärme

des dest. Zinkes zu	0.09393° C.
die der künstlichen Titansäure in zwei Ver-	
suchen	a) 0.1785° C.
	b) 0.1779° C.
des natürlichen Retils	0.1737° C.

¹⁾ Annal. der Ch. u. Ph. 1850, 73. S. 46.

305. A. d. Lieben: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Wien.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Die Einwirkung von Chlor auf tertiäre Alkohole ist, so viel ich weiss, bisher noch nicht untersucht worden. Da man nun als wahrscheinlich annehmen darf, dass bei den primären und wohl auch bei den secundären Alkoholen das Chlor zunächst eine substituierende Wirkung auf die Gruppen $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ und $\text{CH} \cdot \text{OH}$ äussert, und dass gerade in Folge dessen durch Abspaltung von HCl Aldehyd- und Ketoderivate erhalten werden, so schien mir die Einwirkung von Chlor auf tertiäre Alkohole ein besonderes Interesse zu beanspruchen. Es schien denkbar, dass in diesem Falle die Reaction ähnlich wie bei den Phenolen verlaufen könne, und dass also directe Substitutionsprodukte des Alkohols erhalten werden.

Ich habe deshalb Hrn. F. Loidl im Prager Universitätslaboratorium veranlasst die Einwirkung des Chlors auf Trimethylcarbinol zu untersuchen. Derselbe liess Chlor bei gewöhnlicher Temperatur zuletzt unter gelindem Erwärmen so lange durchstreichen bis keine Einwirkung mehr stattfand. Unter erheblicher Zunahme an Volum und namentlich an Gewicht bildeten sich zwei Schichten, deren eine aus wässriger Salzsäure bestand. Die andere Schicht war ein Gemenge von hochsiedenden Chlorverbindungen, die der fractionirten Destillation unter verringertem Druck unterworfen wurden. Die Analyse des Hauptproductes, das unter einem um 46 Ctm. (Quecksilber) verringerten Atmosphärendruck bei $185\text{--}188^\circ$ siedete, stimmte annähernd für Pentachlorbutylen $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_5$, eine Flüssigkeit von starkem, an Campher erinnernden Geruch, die durch Wasser nicht merklich angegriffen wird und schwerer ist als dieses. Statt des gechlorten Alkohols sind also dessen Spaltungsprodukte Wasser und Chlorderivate des Butylens $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ erhalten worden. Vielleicht liessen sich durch eine frühzeitigere Unterbrechung der Reaction doch noch Chlorsubstitutionsprodukte des Alkohols erhalten. In dieser Richtung wird die Arbeit fortgesetzt werden.

Hr. G. Roth hat die Einwirkung des Chlors auf Aethylidenoxychlorid untersucht. Auch diese Arbeit ebenso wie die vorhergehende musste durch meinen zu Ostern erfolgten Abgang von Prag vorläufig etwas lückenhaft bleiben. Mit Uebergang der noch nicht ganz abgeschlossenen Versuche will ich hier nur anführen, dass Hr. Roth durch Einwirkung von Chlor bei directem Sonnenlicht in grossen Glasballons Krystallnadeln erhielt, die sehr leicht sublimiren, in Aether löslich sind und einen angenehmen, campherartigen Geruch besitzen. Sie entsprechen der Formel $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_6\text{O}$ und lassen sich

demnach als dem Perchloräther nahe stehender achtfach gechlorter Aether betrachten.

Hr. G. Janeczek (Prag) hat über Elektrolyse gearbeitet. Er fasst die Elektrolyse des reinen Wassers als einen Zerfall in H und OH auf, woraus sich die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei diesem Process von selbst ergibt. Nach ihm ist Wasserstoffsuperoxyd der Elektrolyse das primäre, freier Sauerstoff (aus $2(\text{OH}) = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$) das secundäre Produkt. Sehr leicht erklärt sich auf diese Weise die oft beobachtete Bildung von Metallhydroxyden am negativen Pol bei der Elektrolyse von verdünnten Metallsalzlösungen, wenn man eine gleichzeitige Zersetzung von Metallsalz einerseits und von Wasser anderseits annimmt.

Wenn nun Wasser durch den Strom in H und OH zerlegt wird, so muss geschmolzenes Aetzkali in K und OH zerfallen, während die gewöhnliche Vorstellung, dass Wasser in H_2 und O gespalten wird, zu der Consequenz führt, dass KOH in $\text{K} + \text{H}$ und anderseits O zerlegt wird.

Lässt man den Strom durch entwässertes, geschmolzenes KOH, das sich in einer offenen Schale befindet, hindurchgehen, so beobachtet man am positiven Pol eine lebhaftere Sauerstoffentwicklung, während am negativen Pol wohl das Auftreten glänzend metallischen Kaliums, doch keine Gasentwicklung (von H) wahrzunehmen ist. Führt man denselben Versuch in einem geschlossenen Apparat aus (einem Silbencylinder), der das Auffangen der Gase gestattet und setzt den Versuch einige Zeit fort, so treten allerdings Wasserstoff und Sauerstoffgas neben einander auf, während zugleich Wasserdampf entweicht, der sich in den Entwicklungsrohren verdichtet. Das Auftreten von Wasserdampf erklärt sich leicht nach der Gleichung $2\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$. Der Wasserstoff aber verdankt höchst wahrscheinlich einem secundären Process, der Einwirkung des Kaliums auf das geschmolzene Aetzkali, seine Entstehung. In der That dauert, auch wenn man den Strom unterbricht aber zu erwärmen fortfährt, die Wasserstoffentwicklung noch lang fort und wenn man, nachdem diese beendet ist, die geschmolzene Masse in Wasser wirft, so findet keine neue Wasserstoffentwicklung statt, ein Beweis, dass kein freies Kalium mehr zugegen ist. Lässt man dagegen die Schmelze gleich nach Unterbrechung des Stromes erkalten, so entwickelt sie mit Wasser noch reichliche Mengen von Wasserstoffgas.

Die hier gegebene und zum Theil experimentell begründete Interpretation der Elektrolyse des Wassers und Aetzkalis liefert ein Argument mehr für den Ausdruck, den man im Sinne unserer heutigen Anschauungen dem elektrolytischen Gesetz geben muss, nämlich dass der Strom bei seinem Durchgang durch verschiedene flüssige Verbindungen in gleichen Zeiten gleich viel Valenzen löst, also in allen

die gleiche Arbeit leistet. Es ist daher auch denkbar, dass in einzelnen Fällen uns die Elektrolyse Aufschlüsse über den Bau der Moleküle und die Valenz mancher Elemente liefern kann.

Hr. O Völker (Prag) hat die Darstellung des bisher noch unbekanntes Aethylpropylcarbinols (eines der secundären Hexylalkohole) unternommen. Durch trockne Destillation eines Gemenges von buttersaurem und propionsaurem Kalk wurde Aethylpropylketon $C_3H_7 \cdot CO \cdot C_2H_5$ (sied. bei $122-124^\circ$) neben Aceton, Diäthylketon (sied. bei $101-102^\circ$) und Dipropylketon (sied. gegen 140°) erhalten. Das Aethylpropylketon wurde durch wiederholte Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser in den entsprechenden Alkohol $C_3H_7 - CH.OH - C_2H_5$ übergeführt. Völker fand für denselben den corr. Siedepunkt bei $134^{0.5} - 135^{0.5}$ und das spec. Gewicht 0.8335 bei 0° und 0.8188 bei 20° . Bei der Oxydation mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure lieferte dieser Alkohol wieder Aethylpropylketon und ferner Propionsäure, wodurch bestätigt wird, dass er wirklich Aethylpropylcarbinol ist, wie nach der Art der Darstellung zu erwarten war.

Ein Gegenstand, der trotz seiner nahen Beziehungen zur Technik und trotz der Leichtigkeit, mit der die Materialien zur Untersuchung zu beschaffen sind, noch immer nicht völlig aufgeklärt ist, ist die Zusammensetzung des löslichen Berliner Blaus und die Beziehungen, in denen dieser Körper einerseits zum gewöhnlichen Berliner Blau andererseits zum Turnbull Blau steht. Naturgemäss schliesst sich die weitere Frage an, ob das mittelst gelbem Blutlaugensalz bereitete Berliner Blau immer die Zusammensetzung $Fe_7 Cy_{12}$ besitzt, wie dies gewöhnlich angenommen wird, oder ob nicht vielmehr aus gelbem Blutlaugensalz gerade so wie aus rothem Turnbull's Blau $Fe_3 Cy_{12}$ entstehen kann. Bei Anwendung von gelbem Blutlaugensalz würde das erste Produkt lösliches Berliner Blau sein, aus dem dann durch Ferrosalz Turnbull's Blau hervorginge. Letztere Ansicht hat Schorlemmer in seinem bekannten Lehrbuch aufgestellt, ohne sie jedoch durch Experimente bewiesen zu haben. Ich habe daher Hr. Skraup (Wien) aufgefordert, diesen interessanten Gegenstand zu verfolgen und obgleich seine Untersuchungen noch nicht ganz abgeschlossen sind, so hat sich doch schon ergeben, dass man das lösliche Berliner Blau mit derselben Zusammensetzung $K_2 Fe_2 (Fe_2) Cy_{12}$ und, so weit sich bisher urtheilen lässt, mit ganz denselben Eigenschaften einerseits aus dem gelben Blutlaugensalz durch Einwirkung von Ferridverbindungen und andererseits aus rothem Blutlaugensalz durch Einwirkung von Ferroverbindungen erhält. Das lösliche Berliner Blau giebt mit Ferrosalz einen Niederschlag von Turnbull's Blau.

Man hat bisher in dem Studium der Oxydation organischer Körper sich bei der Wahl des oxydirenden Agens häufig vom Zufall, oder von Nebenrücksichten verschiedener Art leiten lassen, so dass ein Chemiker dieses, ein anderer jenes Oxydationsmittel mit Vorliebe anwandte. Nun ergibt sich aber aus den schon heute vorliegenden Thatsachen, dass oft derselbe Körper sehr verschiedene Produkte liefern kann, je nachdem er in einer oder der anderen Weise oxydirt wird, und dieser Umstand macht besondere Vorsicht nöthig, wenn es sich um Rückschlüsse aus den Oxydationsprodukten auf die Constitution des untersuchten Körpers, oder um Ableitung von Gesetzen der Oxydation für gewisse Körperklassen handelt. Es schien mir daher sehr wünschenswerth in verschiedenen Klassen von Verbindungen die Wirkung verschiedener oxydirender Agentien auf denselben Körper kennen zu lernen. Die ersten Resultate, die in dieser Richtung erlangt wurden, sollen hier mitgetheilt werden.

Hr. Reichardt (Wien) hat die Wirkung verschiedener Oxydationsmittel auf die bisher noch wenig bekannte lösliche Stärke untersucht. Dieselbe wurde aus gewöhnlicher Stärke mittelst Salpetersäure dargestellt. Reichardt fand, dass 1 Theil lösliche Stärke circa 40 Theile Wasser von 20° zur Lösung bedarf.

Uebersäurehaltiges Kali in neutraler, in alkalischer, in saurer Lösung, ferner Chromsäure wirken zwar energisch ein, geben jedoch nur unerquickliche, braune Produkte, deren Studium keine Aussicht auf Erfolg bot. Nicht besser ging es bei der Einwirkung von Chlor und Kupferoxydul. Dagegen konnte durch Erwärmen der Stärkelösung mit Brom und darauf folgende Behandlung mit Silberoxyd Dextrose erhalten werden. Verd. Salpetersäure, in der Wärme einwirkend, lieferte Kohlensäure und Oxalsäure. Rauchende Salpetersäure gab eine Mononitrostärke $C_6H_7(NO_2)O_5$, die sich von dem gleich zusammengesetzten Nitroprodukt aus gewöhnlicher Stärke durch Löslichkeit in kochendem Alkohol, sowie in Aether zu unterscheiden scheint.

Verschiedene Oxydationsmittel haben also in diesem Falle sehr verschieden eingewirkt; doch ist die Gleichartigkeit der Resultate mit der bei der gewöhnlichen Stärke beobachteten bemerkenswerth und lässt den Schluss ziehen, dass die lösliche Stärke der gewöhnlichen noch sehr nahe steht.

Hr. F. Zeidler (Wien) hat in ähnlicher Weise das Amylen zum Gegenstand seiner Untersuchungen gemacht und hat gefunden, dass je nach der Natur des angewandten oxydirenden Agens sehr verschiedene Produkte, wie Essigsäure, Aceton, Kohlensäure, Buttersäure, Bernsteinsäure, erhalten werden. Diese Resultate sollen später im Zusammenhang mitgetheilt werden, wenn die Untersuchung erst eine grössere Ausdehnung gewonnen hat.

Hr. M. Hercz (Wien) hat sich mit der Oxydation der Ketone und zwar zunächst des Dimethyl- und Methylpropylketons beschäftigt. Es handelte sich hier hauptsächlich darum, festzustellen, ob das schöne, von Popoff entdeckte Oxydationsgesetz auch dann noch zutrefte, wenn statt Kaliumbichromat und Schwefelsäure, die bisher fast ausschliesslich bei den einschlägigen Untersuchungen angewandt worden sind, andere oxydirende Körper in Anwendung kommen. Hercz hat nun gefunden, dass Dimethylketon bei Behandlung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure, mit freier Chromsäure, mit Kaliumpermanganat in neutraler, in alkalischer oder in saurer Lösung, endlich mit Brom und Silberoxyd constant dieselben Produkte liefert, nämlich Essigsäure und Kohlensäure, wozu manchmal noch Ameisensäure (in kleiner Menge) hinzukommt.

Ebenso sind die Oxydationsprodukte des Methylpropylketons constant. Gleichviel welches der oben genannten oxydirenden Agentien angewandt wird, erhält man stets Essigsäure, Propionsäure und Kohlensäure. Letztere scheint auf Kosten der nascirenden Propionsäure zu entstehen.

Das Popoff'sche Gesetz erhält durch diese Versuche eine bedeutend breitere und festere Basis. Die Ursache aber, warum aus den Ketonen unter verschiedenen oxydirenden Einflüssen stets dieselben Produkte entstehen, während bei zahlreichen anderen Körpern je nach Art der Oxydation verschiedene Oxydationsprodukte erhalten werden, muss, wie mir scheint, darin gesucht werden, dass die Moleküle der Ketone an der Stelle, wo das Carbonyl liegt, mit besonderer Leichtigkeit zerfallen, dass sie gewissermassen schon eine Spaltungsrichtung besitzen, oder doch unter dem Einfluss des Sauerstoffs, gleichviel in welcher Form er geboten wird, alsbald erlangen. Der Sauerstoff tritt zunächst an das eine der mit CO verbundenen Kohlenstoffatome, indem er ein oder mehr H in OH verwandelt, und die Spaltung erfolgt dann zwischen dem ursprünglichen Carbonyl und dem neu entstandenen CO (aus $C(OH)_2$) oder O.OH.

Noch will ich erwähnen, dass Hercz entgegen den Angaben von Péan de St. Gilles gefunden hat, dass Aceton sowohl von gelöstem, als auch von festem Kaliumpermanganat angegriffen wird.

Die Versuche über Oxydation organischer Körper, namentlich auch der Reihe $C_n H_{2n}$, unter dem Einfluss verschiedener Agentien werden im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

306: F. Fuchs: Ueber das Nitrosonaphtol.

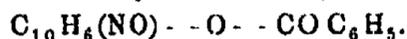
Untersuchungen über die aromatischen Nitroso-
verbindungen.

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium Strassburg.)

(Eingegangen am 31. Juli.)

Im Anschluss an die im Hefte No. 8, 625 von mir veröffent-
lichte Abhandlung theile ich heute noch Folgendes mit:

Nitrosonaphtol-Benzoyläther



Dieser Körper wird durch Eintragen von Nitrosonaphtolnatrium
in kalt gehaltenes Benzoylchlorid dargestellt.

Die dabei entstehende halb feste, gelbbraun gefärbte Masse wird
noch einen Augenblick auf dem Wasserbade erwärmt, und hierauf
zur Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids 3—4 Stunden un-
ter kaltem Wasser stehen gelassen, wobei die Masse fest wird.

Ist der Körper durch Auskochen mit Wasser und Alkohol, worin
er fast unlöslich ist, von der gebildeten Benzoësäure befreit worden,
so bleibt er in Form eines feinkörnigen, schön gefärbten, gelben Pul-
vers zurück, das aus einer Mischung von Chloroform mit Aceton in
gelben, kurzen, dicken Nadeln krystallisirt. Eine Analyse ergab
C = 73.58, H = 3.95, während die Formel



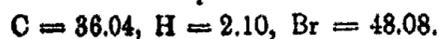
verlangt C = 73.64 H = 3.97 pCt.

Der Nitrosonaphtol-Benzoyläther zersetzt sich bei 140—150° in
Benzoësäure und einen schwarzen Rückstand, der bei 169—170°
schmilzt.

Nitrosonaphtoldibromid. $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_2(\text{NO})(\text{OH})$.

Durch Versetzen einer Lösung von Nitrosonaphtol in Chloroform
mit Brom und Erwärmen tritt Entwicklung von BrH auf, und in der
Flüssigkeit setzte sich eine Menge kleiner Krystalle ab, die von der
Flüssigkeit befreit, mit Benzol ausgewaschen und getrocknet, aus sil-
berweissen, perlmutterglänzenden Blättchen bestanden, deren Schmelz-
punkt bei 144—145° liegt. Es wurde zuerst in dem Körper ein
Bromsubstitutionsprodukt des Nitrosonaphtols vermuthet, allein da
die Analysen verschiedener und getrennt von einander dargestellter
Portionen stets einen bedeutenden Mehrgehalt an Wasserstoff aufwie-
sen, so dürfte derselbe wohl als ein Additionsprodukt des Nitroso-
naphtols anzusehen sein.

Die Formel eines Nitrosonaphtoldibromids verlangt:



Die Analysen der Substanz ergaben:

	I.	II.	III.	Mittel.
C	36.11	35.89	36.04	36.01 pCt.,
N	2.28	2.22	2.58	2.36
Br.			48.87	48.87

Der Körper wird durch concentrirte Säuren in der Kälte nicht zersetzt. Durch schwaches Erwärmen mit verdünnten, wässrigen Alkalien wird er gelöst und zwar mit der für die Alkaliverbindungen des Nitrosonaphtols charakteristischen, braunrothen Farbe; dabei wird ihm das Brom entzogen, und aus der Lösung durch verdünnte Säuren ein dem Nitrosonaphtol ähnlicher Körper abgeschieden.

Das Nitrosonaphtolbromid ist leicht löslich in Aceton, Aether; schwerer in Alkohol, Chloroform, Benzol; unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Petroleum, Wasser.

Verhalten des Nitrosonaphtols gegen aromatische Basen.

Bringt man Nitrosonaphtol mit Anilin in alkoholischer Lösung zusammen, so erhält man einen in langen, gelben Nadeln krystallisierenden Körper, wahrscheinlich ein Salz oder ein Additionsprodukt von Nitrosonaphtol und Anilin; der Körper zeichnet sich durch seine Unbeständigkeit aus.

Nitrosonaphtol und essigsäures Anilin.

Lässt man Anilin auf Nitrosonaphtol in Eisessig unter halbtündigem Erwärmen auf dem Wasserbade einwirken, so ist die Erscheinung eine ganz andere.

Die Lösung färbt sich beim Erwärmen successive dunkler, bis sie schliesslich in eine ölarartige, violette Flüssigkeit übergeht, die, in kaltes Wasser gegossen, ein festes, dunkelroth gefärbtes Produkt abscheidet. Dieser feste Körper wird durch Auswaschen mit Wasser vom überschüssigen, essigsäuren Anilin befreit und dann mit verdünntem Ammoniak ausgekocht, wobei ein braungefärbtes Filtrat erhalten wurde, das auf Zusatz von Säuren einen weisslichen Niederschlag gab.

Der in Ammoniak unlösliche, körnige Rückstand wird mit heissem Alkohol behandelt, wobei ein Theil gelöst wird, ein anderer zurückbleibt. Das alkoholische, violett gefärbte Filtrat giebt, zumal beim Eindampfen, den widerlichen Geruch nach Cyanphenyl deutlich zu erkennen; es hinterlässt beim Verdunsten einen harzigen Rückstand.

Der in Alkohol schwerer lösliche Theil scheidet, in einer Mischung von Benzol und Alkohol gelöst, sich in feinen Nadeln aus, die in der Mutterlauge prachtvollen Cantharidenschimmer zeigen. Getrocknet erscheinen sie von gelbrother Farbe und lebhaftem Perlmutterglanz. Der Körper hat die Eigenschaft sich in concentrirten Säuren mit prachtvoll violetter Farbe zu lösen und daraus mit NH_3 als orange-

farbiger Niederschlag gefällt zu werden. In Benzol, Chloroform, Aceton ist er mit rother Farbe löslich.

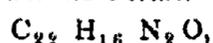
Durch Kochen mit rauchender NO_2H wird die anfangs violette Lösung gelbroth, die beim Eingliessen in kaltes Wasser einen gelben Niederschlag abscheidet.

Eine violette Lösung des Körpers in ClH wird durch Kochen mit Sn entfärbt; aus der Lösung liess sich aber ein krystallisirender Körper nicht isoliren.

Die Analyse getrennt dargestellter Portionen und verschiedener Krystallisationen gab folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.
C	80.88	81.49	81.47	81.48
H	5.08	5.17	5.32	4.95
N	8.22	—	—	8.16.

Diese Zahlen weisen auf die Formel



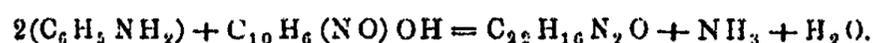
welche verlangt:

$$\text{C} = 81.48 \text{ pCt.}$$

$$\text{H} \quad 4.94$$

$$\text{N} \quad 8.64.$$

Der dieser Formel entsprechende Körper würde durch Vereinigung von 2 Molekülen Anilin mit 1 Molekül Nitrosonaphtol unter Abspaltungen von 1 NH_3 und 1 H_2O entstanden sein. nach der Gleichung:



Der Körper schmilzt bei $180 - 181^\circ$ und erstarrt wieder krystallinisch; bei höherem Erhitzen findet unter Entwicklung rüthlich gefärbter Dämpfe, die wieder den Geruch nach Cyamphenyl erkennen lassen, Zersetzung statt.

Der oben erwähnte, weissliche Niederschlag aus dem ammoniakalischen Filtrat, krystallisirt aus einer Mischung von Benzol mit Alkohol in grün bis braun gefärbten Nadeln, die unter Zersetzung schmelzen.

Zu einer näheren Untersuchung war die erhaltene Menge zu gering.

Hr. Kimich, der mit dem Studium der Einwirkung von Nitrosphenol auf essigsaures Anilin beschäftigt ist, hat aus dieser ammoniakalischen Lösung Phenol-Diazobenzol erhalten.

Jedenfalls beweist die Entstehung so verschiedenartiger Körper, dass bei dieser Reaction eine sehr complicirte Zersetzung stattfindet, und dass daher ein sicherer Schluss auf die Constitution des der Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ entsprechenden Körpers nicht gemacht werden kann, so lange es nicht gelingt, eine Spaltung desselben in bekannte Verbindungen zu bewirken.

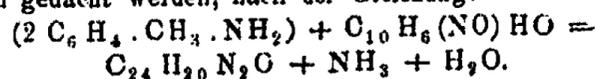
Nitrosonaphtol und essigsaures Paratoluidin.

Verwendet man statt Anilin festes Toluidin, so findet unter denselben Bedingungen mit Ausnahme eines kaum bemerkbaren Unterschiedes in den Farbennüancen eine ganz ähnliche Reaction statt. Durch Auskochen des Rohproduktes mit verdünntem Ammoniak resultirt ebenfalls ein braungefärbtes Filtrat, welches auf Zusatz von Säuren einen gelblich weissen Niederschlag absetzt, der in braunen, dicken Nadeln krystallisirt.

Das Hauptprodukt wurde ebenfalls aus einer Mischung von Benzol und Alkohol umkrystallisirt. Es bildet kleine, braunrothe, octaëdrische Krystalle, die, bei 120—125° getrocknet, ihren Schmelzpunkt bei 177° hatten und deren Analyse nach fünf- und sechsmaligem Umkrystallisiren folgende Zahlen gab:

	I.	II.
C	31.56	31,46 pCt.
H	5.41	5.34
N	—	7.99.

Diesen Zahlen würde ein Körper von der Formel $C_{24}H_{20}N_2O$ entsprechen, welche verlangt C = 81.82; H = 5.66; N = 7.96; derselbe könnte entsprechend dem Anilinkörper aus 2 Mol. Toluidin und 1 Mol. Nitrosonaphtol unter Abspaltung von 1 NH_3 und 1 H_2O entstanden gedacht werden, nach der Gleichung:



Der Toluidinkörper verhält sich gegen concentrirte Säuren fast genau so wie der Anilinkörper. Der Unterschied besteht darin, dass sich der erstere in concentrirter SO_4H_2 nicht mit blauvioletter, sondern mit rothvioletter Farbe löst, die einen Stich ins Braune zeigt. Die Löslichkeitsverhältnisse sind von denen des Anilinkörpers nicht merklich verschieden.

Durch rauch. NO_3H findet beim Kochen ebenfalls eine Ueberführung der anfangs violetten Lösung in Rothgelb über, die, in Wasser gegossen, einen gelbrothen Niederschlag abscheidet.

Gegen die anderen Lösungsmittel verhält es sich wie der Anilinkörper.

Nitrosonaphtolmethyl- und Nitrosonaphtoläthyläther und essigsaures Anilin.

Die beiden Methyl- und Aethyläther des Nitrosonaphtols geben mit essigsaurem Anilin ähnliche Reactionen wie Nitrosonaphtol. Der aus dem Methyläther entstandene Körper scheint seinem Aussehen und seinen Eigenschaften zufolge mit dem aus Nitrosonaphtol gebildeten identisch zu sein, obgleich die Schmelzpunkte beider um einige Grade differiren.

Nitrosonaphtol aus β -Naphtol.

Das zum Versuche verwendete β -Naphtol wurde auf die gewöhnliche Weise aus β -Naphtalinsulfosäure durch Schmelzen mit Kali dargestellt. Es hatte seinen Schmelzpunkt bei $122 - 123^\circ$.

Bei der Darstellung des β -Nitrosonaphtols wurde ganz wie bei der aus α -Naphtol verfahren. Bei Zusatz der SO_3H zu der Lösung von β -Naphtol und NO_2K erfolgte ein schöner, grün gefärbter Niederschlag, der aus feinen Nadeln bestand.

Die Reinigung des Niederschlages musste auf andere Weise, als es beim α -Nitrosonaphtol geschehen, bewerkstelligt werden. Der getrocknete Niederschlag wurde mit Petroleum so lange ausgezogen bis dasselbe Nichts mehr gelöst enthielt. Beim Verdunsten des Petroleums schied sich das Nitrosonaphtol in braunen oder rothen, nadel-förmigen Krystallen aus, die, heiss in einer Mischung von Benzol und Petroleum gelöst, in grossen, an beiden Enden zugespitzten, glänzenden, schwarzbraunen Prismen krystallisirten; zerrieben, geben dieselben ein rothgelbes Pulver. In Alkalien ist es mit grüner Farbe löslich und wird daraus mit Säuren als rothgelber Niederschlag ab-geschieden.

Man kann es leicht reinigen, indem man es in wenig Benzol löst und mit Ligroin fällt, wobei es sich in kleinen Krystallen ab-scheidet. Sein Schmelzpunkt liegt bei 110° .

Eine Analyse gab folgendes Resultat:

	Gefunden.	Berechnet.
C	69.87	69.36
H	8.95	4.05
N	8.22	8.09.

307. C. Kimich: Einwirkung aromatischer Amine auf Nitroso-phenol und Nitrosodimethylanilin.

(Eingegangen am 31. Juli.)

Schraube¹⁾ hat bei seiner Untersuchung über das Nitroso-dimethylanilin gefunden, dass dieser Körper sich mit Anilin zu einer lockeren Verbindung vereinigt, welche in ihrem Verhalten den Addi-tionsprodukten von Pikrinsäure zu Kohlenwasserstoffen gleicht.

Lässt man dagegen Nitrosodimethylanilin oder Nitrosophenol auf essigsäures Anilin einwirken, so findet eine tiefer gehende Reaction statt, welche eine ganze Reihe verschiedener Produkte giebt.

Das Verhalten der Nitrosokörper scheint ziemlich mannigfaltig zu sein; so hat Baeyer²⁾ gezeigt, dass Nitrosobenzol mit essigsäurem

¹⁾ Diese Berichte VIII, 616.

²⁾ Diese Berichte VII, 1638.

Anilin Azobenzol giebt, und Fuchs hat in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt, dass Nitrosonaphtol mit essigsaurem Anilin zwar eine glatte Reaction aber ein complicirt zusammengesetztes Produkt liefert.

Bei dem Studium der Einwirkung des essigsauren Anilin auf Nitrosophenol hat sich nun herausgestellt, dass die Reaction zum Theil in dem Sinne der Bildung des Azobenzols verläuft, zum Theil unter Bildung eines den Fuchs'schen Derivaten ähnlichen Körpers, während daneben noch mehrere secundäre Vorgänge stattfinden.

Einwirkung von Anilin auf Nitrosophenol.

Lässt man Nitrosophenol mit einem Ueberschuss von essigsaurem Anilin in der Kälte stehen, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst orange, dann braun, endlich schwarzbraun, und verwandelt sich in einigen Tagen in einen dicken Krystallbrei. Dieselben Veränderungen gehen vor sich, wenn man die Masse auf dem Wasserbade erwärmt, jedoch ist die Reaction dann schon, wenigstens bei Anwendung kleinerer Mengen, in einer halben Stunde beendet.

Die Qualität der gebildeten Produkte scheint in beiden Fällen dieselbe zu sein, die Quantität ist eine verschiedene.

Werden 20 Th. feingepulverten Nitrosophenols mit 60 Th. essigsaurem Anilin gemischt und die Masse auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt eine Orangefärbung ein, welche alsbald in Schwarz übergeht. Nach etwa halbstündigem Erhitzen erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten krystallinisch. Man giesst nun den Kolbeninhalt in Wasser, filtrirt, und wäscht den Niederschlag so lange mit Wasser aus, bis dasselbe ungefärbt abläuft.

Oxyazobenzol.

Kocht man die feste Masse mit verdünntem Ammoniak, so geht ein Theil derselben mit gelber Farbe in Lösung, und kann daraus durch verdünnte Essigsäure in orangerothern Flocken abgeschieden werden. Dieser Körper ist Oxyazobenzol, welcher mit dem von Kekulé und Hidegh¹⁾ beschriebenen, aus Phenol und Diazobenzol dargestellten identisch ist.

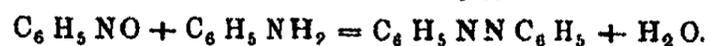
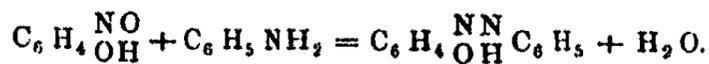
Nach mehrmaligem Umkrystallisiren der Substanz aus Alkohol erhält man schöne, bei 148° schmelzende, rhombische Prismen von Orangefarbe mit schwach blauem Oberflächenglanz. Kekulé fand den Schmelzpunkt 148—154°, Tschiroinsky²⁾ 150°.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

¹⁾ Diese Berichte II, 283.
²⁾ Diese Berichte VI, 560.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O.		Gefunden.	
		I.	II.
C	72.72	72.68	72.8
H	5.05	5.15	5.3
N	14.14	14.06	—

Die Bildung des Oxyazobenzols aus Nitrosophenol und Anilin entspricht vollständig der Entstehung des Azobenzols aus Nitrosobenzol und Anilin.



Der Rückstand des Ammoniakauszuges wurde zuerst mit kaltem und dann mit heissem Alkohol ausgewaschen. Aus der alkoholischen Lösung fällt Wasser einen gelbbraunen Körper, welcher trotz häufigen Umkrystallisirens aus Alkohol und Behandeln mit Thierkohle nicht rein erhalten werden konnte. Derselbe ist in Alkohol, Kohlenwasserstoffen und ähnlichen Lösungsmitteln löslich. Von angesäuertem Alkohol wird er mit schön violetter Farbe aufgenommen; Alkalien fällen ihn daraus mit schmutzig gelber Farbe.

Azophenin.

Die noch vorhandene Masse, die weder durch Alkalien, noch durch Alkohol in Lösung gebracht werden konnte, wurde zur weiteren Reinigung mit wenig Benzol behandelt, welches Harze und schwarze Schmierer löst.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Toluol und Xylol erhält man schöne rothe, bei 224° schmelzende Blättchen. Dieselben sind in Alkohol, Aether und Alkalien unlöslich. Zur Analyse löst man in Chloroform, scheidet mit Alkohol ab und trocknet die abgeschiedenen Krystalle bei 150°.

Es wurde gefunden:

	I.	II.
C	79.1	79.36
H	5.52	5.64
N	13.12	13.4
O	2.26	1.5

Anfangs wurde angenommen, der bei der Analyse gefundene geringe, nur 2½ pCt. betragende Sauerstoffgehalt rühre von einer Verunreinigung her, und es habe daher die Substanz die Zusammensetzung n. C₆H₅N₃, sei also vielleicht ein Triazobenzol (C₆H₅N₃).

Da aber bei vielfachem Umkrystallisiren aus Benzol, Xylol und Chloroform der Kohlenstoffgehalt immer mehr abnahm und sich den oben angegebenen Zahlen näherte, so musste der Sauerstoffgehalt an-

genommen werden. Es berechnet sich daher aus der Analyse eine complicirte Formel, deren einfachster Ausdruck

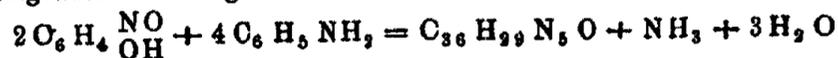


ist, welcher die Zahlen

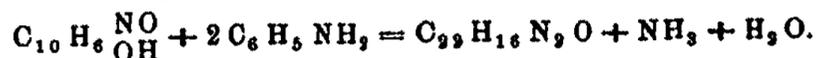
C	78.97
H	5.3
N	12.79
O	2.94

verlangt.

Ein solcher Körper kann aus Nitrosophenol und Anilin nach folgender Gleichung entstehen.



Diese Auffassung erhält dadurch eine Stütze, dass Hr. Fuchs bei Einwirkung von Nitrosnaphtol auf essigsaures Anilin ebenfalls einen sauerstoffhaltigen Körper erhalten hat, entsprechend folgender Gleichung:



Concentrirte wässrige Salzsäure löst das Azophenin nicht auf, sondern schwärzt es; auf Zusatz von Alkohol tritt Lösung unter violetter Färbung ein.

Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte mit violetter Farbe, auf Wasserzusatz erhält man eine violette Flüssigkeit, ohne dass etwas ausgeschieden würde.

Erwärmt man die Lösung mit concentrirter Schwefelsäure, so wird dieselbe nach und nach blau und giebt mit Wasser eine blauviolette Lösung.

In concentrirter Salpetersäure ist das Azophenin in der Kälte nicht löslich; beim Erwärmen wird es zersetzt und giebt eine rothbraune Lösung, die auf Zusatz von Wasser Flocken von gleicher Farbe fallen lässt.

Mit Zinn und concentrirter Salzsäure behandelt, wird der Körper mit schwach gelber Farbe gelöst. Die verdünnte Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von essigsaurem Natron einen gelblichen, krystallinischen Niederschlag ab, der aus einer neuen Base besteht. Die salzsaure Lösung giebt mit Eisenchlorid einen braunrothen Niederschlag, der sich in Säuren mit blauvioletter Farbe löst und durch Alkalien daraus in rothen Krystallen mit grünem Metallglanz gefällt wird.

Beim Erhitzen auf 224° schmilzt das Azophenin und verwandelt sich bei einer um wenige Grade höher liegenden Temperatur in eine andere Substanz; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer amorphen Masse mit grünem Metallglanz, welche leicht in heissem Alkohol löslich ist; beim Abkühlen scheiden sich daraus kleine, rothbraune Nadeln aus, welche sich sogleich von der ursprünglichen Sub-

stanz dadurch unterscheiden, dass sie sich in wässriger Salzsäure mit violetter Farbe lösen.

Beim Umkrystallisiren aus Alkohol zersetzt sich der Körper unter Bildung von Cyanphenyl und schwarzen Schmierem, und es muss vorerst dahingestellt werden, ob es ein einheitliches Produkt war. Erhitzt man das Azophenin oder das beim Schmelzpunkt desselben entstehende Zersetzungsprodukt stärker, so zersetzen sich dieselben und sublimirt ein neuer Körper in schönen, kantharidengrünen Nadeln, die in Alkohol schwer, in Benzol leicht mit starker, rothbrauner Fluorescenz löslich sind.

Der Körper ist in Salzsäure mit blauer Farbe löslich und viel beständiger als das Zwischenprodukt.

Die Untersuchung darüber ist noch nicht beendet.

Einwirkung von Paratoluidin auf Nitrosophenol.

Die Einwirkung des Nitrosophenols auf essigsaures Paratoluidin verläuft unter ganz ähnlichen Erscheinungen, und es bilden sich dabei die, den beim Anilin beschriebenen drei Zersetzungsprodukten entsprechenden Substanzen. Die Trennung derselben wurde in ähnlicher Weise vorgenommen.

Oxyazobenzoltoluol.

Dieser Körper krystallisirt in schön ausgebildeten, orangerothern Prismen mit stark blauem Oberflächenglanz, welche bei 151° schmelzen.

Hr. Bodewig hatte die Güte, dieselben krystallographisch zu untersuchen, und theilte er mir als Resultat Folgendes mit:

Krystalle des monoklinen Systems von prismatischem Habitus: $\infty P \infty$ sehr schmal.

Vorkommende Formen:

$$p = \infty P, \quad \pi = \infty P_2, \quad b = \infty P \infty$$

$$C = o P$$

$$a : b = 0.6816 : 1$$

$$b = 66^{\circ}.17.$$

	Gemessen.	Berechnet.
† p : p vorn	116 ^o .4	—
p : π	160 ^o .52	160 ^o .41
π : b	141 ^o .7	141 ^o .18
† b : p	109 ^o .57	—
b : π	104 ^o .35	104 ^o .34

Die Ebene der optischen Achsen ist für Roth und Gelb die Symmetrieebene, die Ebene der optischen Achsen für Grün liegt senkrecht $\infty P \infty$. Die ungefähre Messung der optischen Achsen, welche man durch C erblickt, ist für

Li - Roth	Na - Gelb	Fl - Grün
74 ^o	52 ^o $\frac{1}{2}$	30 ^o

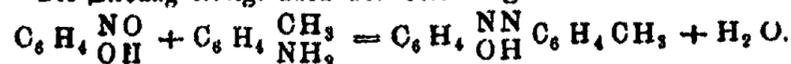
Die erste Mittellinie ist negativ und ist für Gelb 33° gegen die Normale auf 0 nach vorne geneigt, für Grün 24° .

In kaltem Wasser ist das Oxyazobenzoltoluol unlöslich, dagegen ein wenig in heissem. Alkohol, Aether, Benzol lösen es sehr leicht. Alkalien lösen es mit orangerother Farbe und verdünnte Säuren scheiden dasselbe in Flocken wieder ab. Die ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen schönen, krystallinischen Niederschlag von orangeglänzenden Nadeln.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab:

Berechnet für $C_{11}H_{11}N_2O$.		Gefunden.
C	73.58	73.61
H	5.66	6.1
N	13.2	13.33

Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Die dem zweiten Anilinkörper entsprechende Substanz ist von gelber Farbe, in fast allen Lösungsmitteln löslich und schmilzt bei 131° . Die Analyse ergab keine stimmende Zahlen.

Azophenin des Paratoluolids.

Aus dem mit Alkohol extrahirten Rückstand erhält man durch successives Umkrystallisiren aus Benzol, Toluol und Chloroform das Azophenin in rothen, bei $249-250^\circ$ schmelzenden Blättchen, welche sich im Aeusseren kaum von dem Anilinkörper unterscheiden. Das Verhalten gegen Lösungsmittel stimmt mit dem des Anilinkörpers überein, ebenso das Verhalten gegen Salzsäure und Salpetersäure. Mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte behandelt, erhält man eine violette Lösung, aus der bei Zusatz von Wasser die Substanz unverändert ausfällt; erhitzt man, so wird die Lösung erst blau, dann blaugrün. Wasser scheidet daraus blaue Flocken ab.

Die Erscheinungen beim Erhitzen dieses Körpers sind ganz verschieden von dem Verhalten des Anilinkörpers; es tritt kein krystallinisches Sublimat auf, und konnte bis jetzt aus dem Rückstand keine Substanz isolirt werden.

Für die Analyse wurde das Azophenin in Chloroform gelöst, mit Alkohol abgeschieden und die abgeschiedenen Krystalle bei 150° getrocknet.

Es wurde gefunden:

	I.	II.
C	79.8	80.1
H	6.33	6.3
N	11.4	10.7
O	2.5	2.67.

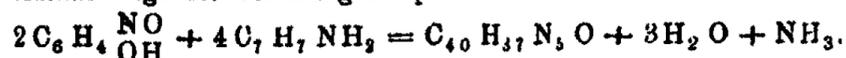
Diese Zahlen führen zu der Formel:



wofür berechnet ist:

C	79.6
H	6.13
N	11.4
O	2.87

welches in Uebereinstimmung mit der Bildung des Azophenins des Anilins folgender Gleichung entspricht:



Einwirkung von Anilin auf Nitrosodimethylanilin.

Das Nitrosodimethylanilin wirkt auf essigsaures Anilin in ähnlicher Weise, wie das Nitrosophenol und es bildet sich dabei ebenfalls Azophenin neben einer grossen Menge von schmierigen Produkten, von denen ein mit Säuren violetter Körper die Hauptmenge zu bilden scheint. Zur Isolirung des Azophenins wurde die Masse zuerst mit Wasser, kaltem und heissem Alkohol extrahirt und der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt.

Das erhaltene Azophenin ist identisch mit dem aus Nitrosophenol und Anilin erhaltenen.

In der Literatur befindet sich meines Wissens keine Angabe, die einen Körper aus der Azopheningruppe enthält, vielleicht mit Ausnahme einer Notiz von Barilowsky¹⁾, welcher aus salzsaurem Paratoluidin mit Kaliummanganat einen ähnlichen Körper erhalten hat, dem er die Formel $n. C_7 H_7 N$ beigelegt und dessen Schmelzpunkt bei 244 — 245° liegt.

Das Azophenin des Paratoluidins schmilzt bei 249 — 250°.

Weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand werden nächstens erfolgen.

Strassburg, den 29. Juli 1875.

308. C. L. Jackson und A. Oppenheim: Zwei Derivate des Quecksilbermercaptids.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLIV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Der Wunsch, die an Mitgliedern arme Klasse von Thiosäuren um ein Analogon des dreibasischen Aneisensäureäthers zu vermehren,

¹⁾ Diese Berichte VI. S. 1209.

veranlasste uns, die Einwirkung des Jodoforms auf einige Mercaptan-derivate zu studiren. Obgleich wir den Zweck der Arbeit nicht erreichten, gelangten wir zu zwei gut charakterisirten neuen Quecksilberverbindungen, die wir kurz beschreiben wollen.

Die leichte Bildung von Bromjodquecksilber, welche der eine von uns früher dargethan hatte (diese Ber. II, 571) liess es wünschenswerth erscheinen, Jodoform auf Bromquecksilbermercaptid $C_2H_5-S-Hg-Br$ einwirken zu lassen.

Wir erhielten diese Verbindung leicht und in theoretischer Menge, indem wir Quecksilberbromid $HgBr_2$ in alkoholischer Lösung mit Mercaptan versetzten, als weissen Niederschlag, der selbst in kochendem Alkohol äusserst wenig, noch weniger löslich in kaltem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure, Essigäther oder Mecaptan ist. Die Verbrennung und die Quecksilberbestimmung (ausgeführt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in das in Wasser suspendirte Pulver) führte zu folgenden Zahlen der mit Alkohol gewaschenen und im Vacuum getrockneten Substanz, die beim Trocknen stark nach Schwefeläthyl riecht und sich allmählich zu zersetzen scheint:

	Gefunden:		Theorie ($C_2H_5-S-Hg-Br$):
Hg	58.72		58.65
C	6.13	6.05	7.04
H	1.77	1.54	1.47

Da es an einem passenden gemeinsamen Lösungsmittel fehlte, unterwarfen wir diese Substanz und Jodoform, im Molecularverhältniss 3 : 1, der trocknen Destillation und erhielten so ein nach Schwefeläthyl riechendes Öl, welches zwischen 30° und 120° siedete, ohne dass es gelang, constant siedende Fractionen abzusecheiden.

Quecksilbermercaptid und Jodoform wurden nun in siedenden alkoholischen Lösungen gemengt. Beim Abkühlen schieden sich schöne hellgelbe, biegsame, lange Nadeln aus, die in kochendem Alkohol löslich, in kaltem fast unlöslich sind und bei $85^\circ.5$ schmelzen.

Die Quecksilberbestimmung wurde durch Zerstören der organischen Materie mittelst chlorsauren Kaliums und Salzsäure und Fällen mittelst Schwefelwasserstoffs ausgeführt. Salpetersäure zerstört die Substanz äusserst schwierig und die nach Carius' Methode ausgeführte Jodbestimmung musste deshalb ein zu niedriges Resultat ergeben. Bei den Verbrennungen gerieth trotz Vorlegens zweier Silberspiralen und einer Kupferspirale etwas Quecksilber in die Chlorcalciumröhre, so dass die Wasserbestimmung etwas zu hoch ausfallen musste. Trotz dessen genügen die Analysen, um unzweifelhaft zu der Formel $(C_2H_5S-Hg-SC_2H_5)_2 \cdot CHJ_3$ zu führen, einer additionellen Verbindung von zwei Moleculen Quecksilbermercaptid und einem Molecul Jodoform:

	Gefunden:		Theorie:
Hg	38.36		38.53
C	10.77	10.36	10.40
H	2.62	3.09	2.02
J	34.83		36.71
S			12.34
			100.00.

Es würde sich unschwer eine graphische Formel erfinden lassen, wonach diese Verbindung als Sulfin erschiene. Wäre diese Anschauung richtig, so würde durch Silberoxyd Jod gegen Hydroxyl ausgetauscht werden und eine alkalische Verbindung entstehen müssen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Auch gelang es nicht, nach Behandeln mit Silberchlorid daraus mit Platinchlorid ein Doppelsalz zu gewinnen und die Substanz hat demnach den unbestimmten Charakter einer „molecularen“ Verbindung.

Beim Erwärmen ihrer alkoholischen Lösung verwandelt sie sich zuweilen theilweise in weisse Schuppen. Grössere Mengen dieser Schuppen, aber gemengt mit einer dritten in kleinen, schwefelgelben Krystallen ausgeschiedenen Verbindung bilden sich beim Erhitzen von Jodoform, Mercaptan und Alkohol auf 150–200°. Leider sind beide Körper in allen Lösungsmitteln äusserst schwierig löslich, so dass es nicht gelang, sie in für die Analyse ausreichender Menge von einander zu sondern. Sie entwickeln beide mercaptanartigen Geruch, enthalten beide Quecksilber und Jod und scheinen deshalb mit der soeben beschriebenen Doppelverbindung ganz ähnlich zusammengesetzt zu sein. Durch noch stärkeres Erhitzen der alkoholischen Lösungen von Jodoform und Quecksilbermercaptid oder trockne Destillation ihres Gemenges unter Bildung von Jodquecksilber dreibasischen Thioameisensäureäther zu erzeugen, gelang nicht.

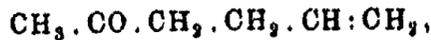
Die eben beschriebenen nicht analysirten Doppelverbindungen gehen jedoch unter dem Einfluss des Lichts und der Luft allmählich in Jodquecksilber über, ohne dass wir dabei die organischen Zersetzungsproducte sammeln konnten.

309. J. Wislicenus: Mittheilungen aus dem Univ.-Laboratorium zu Würzburg.

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

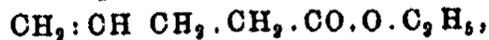
Seit meinem letzten Berichte (Bd. VII, S. 892) sind mehrere der damals in der Ausführung begriffenen Arbeiten abgeschlossen und andere, neu begonnene, gleichfalls vollendet worden.

XVIII. Hr. Franz Zeidler hat den Allylacetessigester eingehender untersucht. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung spaltet er sich leicht in Alkohol, Kohlensäures Salz und Allylaceton

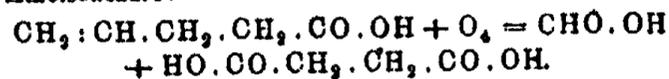


ein farbloses, leichtes, bei 130° siedendes Oel, welches durch Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure, Kohlensäure und Oxalsäure übergeht. Mit sauren schwefligsauren Alkalien eine krystallinische Verbindung darzustellen, gelang nicht.

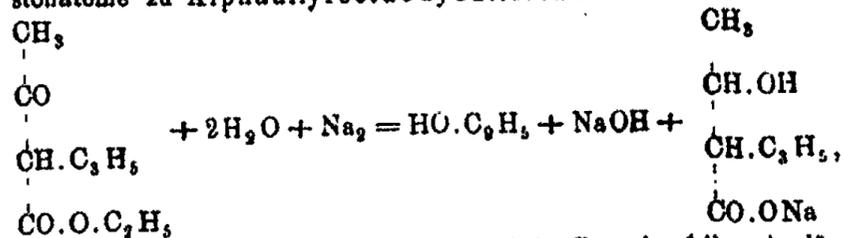
Beim Erhitzen mit reinem Natriumäthylat liefert der Allylacetessigester grosse Mengen von Allylessigsäureäthylester:



welcher bei 142°—144° siedet und aus dem in gewöhnlicher Weise Allylessigsäure $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ als auf Wasser schwimmendes Oel von 182° Siedepunkt erhalten werden kann. Ihr Kaliumsalz krystallisirt in leicht löslichen Schuppen, das Calciumsalz in Blättern von der Formel $(\text{C}_5 \text{H}_7 \text{O}_2)_2 \text{Ca} + 2\text{H}_2 \text{O}$. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert die Allylessigsäure Bernsteinsäure neben Ameisensäure:

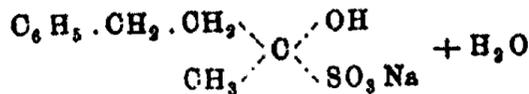


In wässrig alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, bindet Allylacetessigester unter gleichzeitiger Verseifung zwei Wasserstoffatome zu Alphaallylbetaoxybuttersäure.



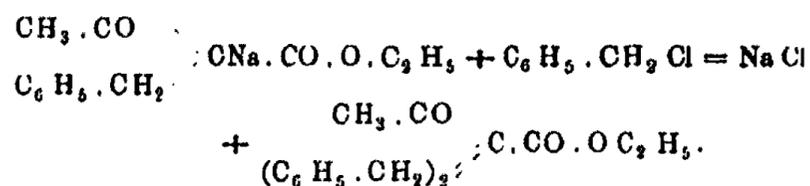
deren Alkalisalze äusserst leicht löslich sind. Das ebenfalls sehr lösliche Bariumsalz ist neutral, während Kupfer und Zink vorzugsweise leicht basische Salze liefern.

XIX. Hr. L. Ehrlich (B. VII. S. 690) stellte aus dem Methylphenäthylketon eine schön krystallisierende Natriumauflösungsverbindung



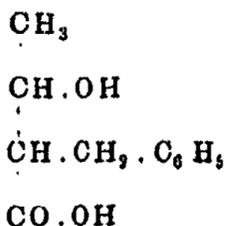
dar und wies nach, dass das Keton durch Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure, Kohlensäure und Benzoesäure gespalten wird.

Der Benzylacetessigester geht bei Zusatz von einem Atom Natrium in Natriumbenzylacetessigester über und dieser setzt sich mit Benzylchlorür in Dibenzylacetessigester um.



Letzterer ist ein zähes, nicht unverändert destillirbares Oel.

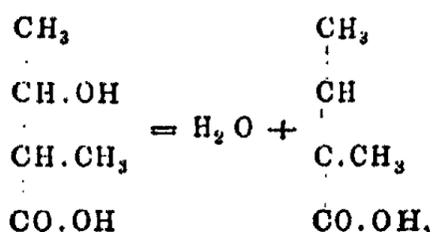
Mit Hilfe von Natriumamalgam entwickelter Wasserstoff wird von Benzylacetessigester zu Alphabenzylbetaoxybuttersäure



gebunden. Durch Mineralsäuren wird dieselbe aus ihren Salzen als bald erstarrendes Oel gefällt. Sie löst sich selbst in siedendem Wasser schwer, krystallisirt in zarten, langen Nadeln und schmilzt zwischen 152° und 155°. Ihr in warzigen Aggregaten krystallisirendes Bariumsalz $(\text{C}_{11} \text{H}_{13} \text{O}_3)_2 \text{Ba} + 2 \text{H}_2 \text{O}$ ist in Wasser sehr leicht löslich.

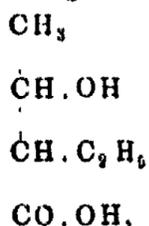
XX. Hr. H. Rohrbeck wandelte Methylacetessigester (Siedep. 185° bis 186°) durch Natriumamalgam in Alphamethylbetaoxybuttersäure um. Aus ihrem Salze durch Schwefelsäure freigemacht und mit Aether ausgeschüttelt, erhält man sie als Syrup, welcher wie die Milchsäure in trockner Atmosphäre zum Theil in Esteranhydride übergeht. Das Natriumsalz krystallisirt aus der siedend gesättigten, weingeistigen Lösung in krystallwasserfreien Nadeln, das Silbersalz in farblosen, in kaltem Wasser fast unlöslichen Blättchen $\text{C}_5 \text{H}_9 \text{AgO}_3$.

Wie die Betaoxybuttersäure beim Erhitzen in Wasser und Krotensäure zerlegt, so zersetzt sich die Alphamethylbetaoxybuttersäure bei trockener Destillation geradeauf in Wasser und Alphamethylkrotensäure.



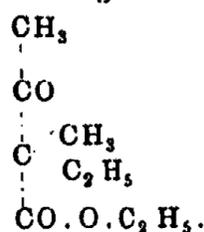
welche mit der von Frankland und Duppa aus Aethomethoxalsäure gewonnenen Methylkrotensäure identisch ist. Sie krystallisirt in benzoesäureähnlich riechenden, bei 62.5° schmelzenden Nadeln.

XXI. Hr. E. Waldschmidt erhielt, dem Vorhergehenden ganz entsprechend, aus Aethylacetessigester die Alphaethylbetaoxybuttersäure

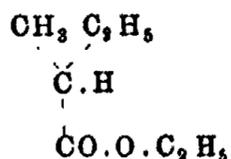


welche in Form des Natrium-, Silber- und Kupfersalzes analysirt wurde. Durch trockene Destillation zerfällt sie in Wasser und Alphaethylkrotonsäure, welche — bei 39—40° schmelzend — mit der aus Diäthoxalsäure entstehenden Aethylkrotonsäure identisch ist.

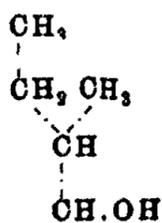
XXII. Hr. R. Saur stellte aus Natriumäthylacetessigester und Methyljodür den Methyläthacetessigester dar



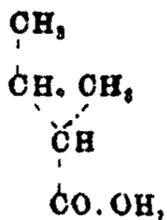
Derselbe ist ein farbloses, leicht bewegliches Oel von 198° Siedepunkt. Mit trockenem Natriumäthylat destillirt, giebt er Methyläthylelessigsäureester



als bei 132° siedendes Oel, aus welchem die bisher noch nicht mit Sicherheit bekannt gewordene Methyläthylelessigsäure, die vierte isomere Valeriansäure, gewonnen wurde. Sie ähnelt der gewöhnlichen Isovaleriansäure durchaus, siedet bei 173°, liefert aber ein nicht krystallisirbares Ethersalz. Aus dieser Synthese geht mit Sicherheit hervor, dass Erlenmeyer's Vermuthung, der sogenannte optisch active Amylalkohol entspreche der Formel

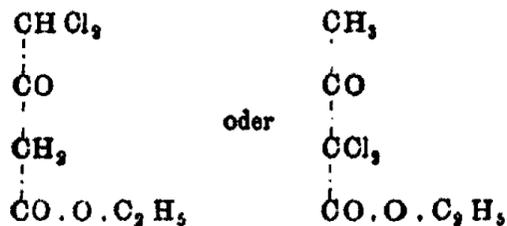


und die daraus dargestellte Valeriansäure sei

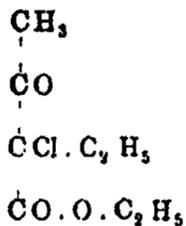


in der That richtig ist.

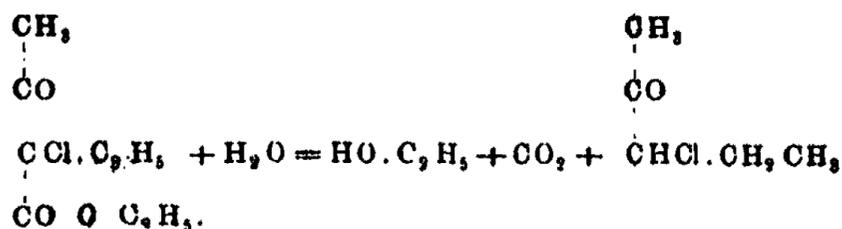
XXIII. Hr. Max Conrad wandelte den Acetessigester durch Einleiten von trockenem Chlorgase bei gewöhnlicher Temperatur bis zu vollständiger Sättigung in Acetdichloressigester, ein farbloses, zwischen 205° u. 207° siedendes Oel, um. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° spaltet er sich in Alkohol, Kohlensäure und das bei 120° siedende Dichloraceton $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2$, beim Verseifen größtentheils in essigsaures und dichloressigsaures Salz. Beide Zersetzungen beweisen, dass die Chloratome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, lassen aber noch darüber im Ungewissen, welche der beiden Formeln,



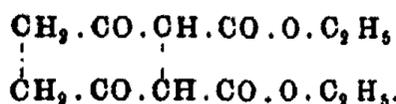
dem Ester zukommt. Aethylacetessigester nimmt bei gleicher Behandlung nur ein einziges Chloratom auf. Es kann danach kein Zweifel obwalten, dass der zwischen 215° und 220° siedende Aethylacet-chloressigsäureester der Formel



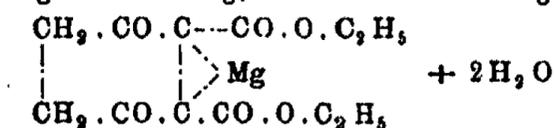
entspricht, womit weiterhin auch der zweite der oben gegebenen Ausdrücke für den Acetdichloressigsäureester gewonnen wird. Wasser zersetzt den Aethylacet-chloressigester bei 180° in Kohlensäure und Methylchlorpropylketon (Siedepunkt 130°).



XXIV. Hr. F. Herrmann hat den ersten Theil einer ausführlichen Untersuchung des zuerst von v. Fehling entdeckten, aber nicht näher studirten Produktes der Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Bernsteinsäureäthylester zu seiner Inauguraldissertation benutzt. Die entstehende Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$ ist danach unzweifelhaft Succinylbernsteinsäureester



Sie ist neutral, löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Aether und Benzol zu einer prachtvoll hellblau fluorescirenden Flüssigkeit und krystallisirt in grossen, hellgelblichen Formén des triklinen Systems. Der Schmelzpunkt liegt bei $126^\circ - 127^\circ$. Eine alkoholische Kaliumhydratlösung fällt aus der weingeistigen Lösung des Esters zunächst eine weisse Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{K}_2\text{O}_6$, welche mit überschüssigem Kali in die prachtvoll orangefarbige, in Wasser mit gelber Farbe lösliche Dikaliumverbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{K}_2\text{O}_6$ übergeht. Aus beiden wird durch Säuren (schon Kohlensäure wirkt zersetzend ein) der ursprüngliche Succinylbernsteinsäureester regenerirt. Die wässrige Lösung der Dikaliumverbindung zersetzt sich leicht unter Verseifung und weitergehender Spaltung, liefert aber frisch bereitet mit Magniumsalzen einen purpurfarbenen, zu einer carminrothen Masse eintrocknenden Niederschlag der Magniumverbindung, deren Zusammensetzung der Formel



entspricht. Bei 80° geht sie unter Wasserverlust in ein gelbes Pulver über, das mit Wasser übergossen sich wieder carminroth färbt.

XXV. Hr. F. W. Hermann hat den Nachweis geführt, dass der Quercit nicht ein Analoges des Mannitan $\text{C}_6\text{H}_8 \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ (\text{OH})_4 \end{array} \right.$, sondern ein fünfwerthiger Alkohol $\text{C}_6\text{H}_7(\text{OH})_5$ ist. Essigsäureanhydrid bildet, in beliebig grossem Ueberschusse angewendet, stets nur Pentacetat $\text{C}_6\text{H}_7(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_5$. Dass der durch ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure darstellbare Nitroquercit das Pentanitrat ist, wurde VIII/II/9

durch Bestimmung der beim Kochen mit Kalilauge und Zink entwickelten Ammoniakmenge festgestellt. Beide Ester sind amorphe Harze. Der Nitratester explodirt in trockenem Zustande beim Erhitzen mit grosser Heftigkeit. Hr. Homann hat durch Erhitzen von Quercit mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Eisessigsäure das ebenfalls amorphe Diacetat des Quercits $C_6 H_7 (OH)_3 (O.C_2 H_3 O)_2$ dargestellt.

310. R. Gnehm: Ueber Derivate des Diphenylamins.

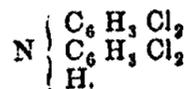
(Eingegangen am 1. August.)

Einwirkung von Chlor auf Diphenylamin und Methyl-diphenylamin.

Leitet man in eine Eisessiglösung von Diphenylamin trockenes Chlorgas ein, so wird dasselbe unter Erwärmen absorbirt, Salzsäure entweicht und die Lösung nimmt eine dunkle, schmutzig grüne oder braune Farbe an. Bei einem gewissen Zeitpunkte beginnen sich Krystalle abzusetzen, welche ohne Zweifel ein Gemisch von verschiedenen Verbindungen sind.

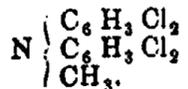
Behandelt man die von der Mutterlauge getrennte Krystallmasse mit Alkohol, so krystallisirt daraus als Hauptprodukt:

Tetrachlordiphenylamin:



Durch mehrmaliges Umkrystallisiren wird die Verbindung rein erhalten. Sie bildet farblose Prismen oder Nadeln, welche in Alkohol, Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform leicht löslich sind. Schmilzt bei 133° — 134° .

Tetrachlormethyl-diphenylamin.



In eine Eisessiglösung von Methyl-diphenylamin wurde getrocknetes Chlorgas eingeleitet; unter starkem Erwärmen wird dasselbe absorbirt und je nach der Concentration der Lösung, der Dauer der Einwirkung u. s. w. bilden sich verschiedene Produkte.

Beinahe immer scheidet sich die Lösung in 2 Schichten, in eine ölige und eine wässrige, leichtere. Der ölige Theil geht beim längeren Stehen in eine kleberige, harzige Masse über, welche in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform sehr leicht löslich ist; beim Ver-

densten der Lösungsmittel bleibt die ursprüngliche Masse als Schmiere wieder zurück.

Die leichtere wässrige Schicht, welche Essigsäure, Salzsäure u. s. w. enthält, hinterlässt beim Verdunsten ähnliche schmierige Produkte, die gebildeten Körper besitzen einen intensiven, unangenehmen Geruch.

Behandelt man die harzigen Körper mit Alkohol in der Siedhitze, so erhält man eine Lösung, welche beim Verdunsten neben schmierigen Massen, Kryställchen absetzt. Durch wiederholtes Behandeln dieser mit Alkohol können sie von den Schmierern ziemlich vollständig getrennt werden und bilden dann farblose Prismen, welche bei 96 bis 97° schmelzen, in Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Essigsäure leicht löslich sind und einen unangenehmen Geruch besitzen.

Versuche, die Anwesenheit der Methylgruppe in dieser Verbindung ähnlich nachzuweisen, wie es bei den entsprechenden Bromverbindungen geschah, lieferten negative Resultate.

Natriumamalgam wirkt auf die Verbindung nicht ein und es konnte kein Methyl-diphenylamin regeneriert werden.

Ebenso wirkt Natriumamalgam auf Tetrachlordiphenylamin nicht ein.

Unterwirft man beide Chlor-derivate der Einwirkung von Acetylchlorid mit denselben Bedingungen wie sie für die Bromsubstitutionsprodukte¹⁾ näher beschrieben sind, so findet keine Reaction statt; die Verbindungen bleiben unverändert; das wieder abgeschiedene war in einem Falle Tetrachlordiphenylamin (zeigte den Schmelzpunkt 133°) in andern Falle Tetrachlormethyl-diphenylamin (f. 96°).

Trotzdem ein direkter Nachweis über Anwesenheit der Methylgruppe nicht zu geben ist, wird ein Zweifel über das Vorhandensein derselben in der zuletzt beschriebenen Verbindung doch kaum erhoben werden können.

Abgesehen von den Analysen, darf auch der Schmelzpunkt als beweisend aufgeführt werden. Bei den Bromverbindungen sehen wir, dass diejenigen, welche die CH₃-Gruppe enthalten, bedeutend niedriger schmelzen, als die andern, wo H an die Stelle von CH₃ getreten ist.

Dasselbe wird bei den Chlorverbindungen ebenfalls vorausgesetzt werden dürfen. Bei den beschriebenen Chlorderivaten zeigt sich auch wirklich eine bedeutende Schmelzpunktdifferenz, die jedenfalls darauf zurückzuführen ist, dass H in der einen Verbindung durch CH₃ in der anderen ersetzt ist.

Der Vorgang der bei der Einwirkung von Chlor auf Methyl-diphenylamin statt hat, wird wahrscheinlich die grösste Analogie mit der Bromreaction²⁾ besitzen.

¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 925.

²⁾ Diese Berichte VIII, S. 925.

Das substituierte Methylendiphenylamin wird von Chlor weiter sersetzt; es findet Elimination der Methylgruppe und hierauf weitere Substitution statt. Jedoch geht der Process nicht so glatt wie es bei der Bromreaction zu bemerken ist: so konnte z. B. nie Tetrachlor-diphenylamin als nächstes Zersetzungsprodukt des Tetrachlormethyl-diphenylamins durch Chlor konstatiert werden, während bei den Bromverbindungen die Einwirkung in diesem Sinne äusserst leicht verfolgt werden kann.

Der Grund dieses abweichenden Verhaltens mag darin gesucht werden, dass, sobald einmal die CH_3 -Gruppe angegriffen wird, die Reaction sofort weiter geht und alsdann die schmierigen Produkte (wahrscheinlich höher chlorirte Diphenylamine) als Folge einer intensiveren Einwirkung gebildet werden.

Dass bei diesem Process die Methylgruppe eliminirt wird, war hier ziemlich sicher mit der Pseudocyanürreaction nachzuweisen. Durch die Einwirkung von Chlor wird die CH_3 -Gruppe nämlich in Chloroform verwandelt (eine andere Verbindung war nicht zu constatiren, so wurde auf Chlormethyl gefahndet, allein ohne Erfolg); es geben daher geringe Spuren der Reactionsmasse mit Anilin und alkoholischer Kalilauge den intensiven Isocyanphenylgeruch.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch das Verhalten von

Bromoform und Jodoform

gegen alkoholisches Kali und einem primären Monamin geprüft. Es hat sich gezeigt, dass dieselben ganz analog dem Chloroform reagiren

Einwirkung von Salpetersäure auf die Chlorverbindungen.

Da die Bromderivate durch Salpetersäure in Nitrobromsubstitutionsprodukte übergehen, war zu erwarten, dass durch analoge Behandlung der Chlorverbindungen ähnliche Resultate erhalten würden. Der Versuch hat dies nicht bestätigt.

Es wurden nicht die reinen Chlorverbindungen, sondern die schmierigen Massen, welche beim Chloriren des Methyl-diphenylamins sich bilden, der Einwirkung von Salpetersäure unterworfen. Aus der Salpetersäurelösung scheiden sich Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus Eisessig oder Benzol in goldgelben Blättchen erhalten werden. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt über 280° ; weit vor dem Schmelzen beginnt der Körper in gelben, flimmernden Blättchen zu sublimiren.

Wenn die entstandene Verbindung ihrem Ansehen nach auch eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Tetranitrodibromdiphenylamin besitzt, so macht sein hoher Schmelzpunkt schon wahrscheinlich, dass er der erwähnten Bromnitroverbindung nicht analog zusammengesetzt

ist. Die qualitative Prüfung auf Stickstoff ergab negative Resultate, so dass dieser Körper unmöglich ein Nitroderivat, überhaupt kein Diphenylaminderivat mehr sein kann.

Eine eingehende Untersuchung zeigte dass der Körper mit Tetrachlorchinon (Chloranil) identisch ist.

Behandelt man den fraglichen Körper mit Phosphorpentachlorid, so erhält man wenig gefärbte Nadeln, welche durch ihre Eigenschaften, Schmelzpunkt etc. als Hexachlorbenzol leicht zu erkennen sind.

In verdünnter, heisser Kalilauge löst sich das Produkt mit violetter Farbe, beim Erkalten der Lösung schießen purpurfarbene Nadeln — das Kalisalz der Chloranilsäure — an.

Aus der Lösung des Salzes scheidet Schwefelsäure röthliche Blättchen ab, welche beim Trocknen mennigroth werden und sich in Wasser mit violetter Farbe lösen (Chloranilsäure).

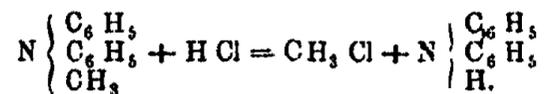
Nach den erwähnten Reactionen und nach Analysen ist die Identität des gebildeten Körpers mit Tetrachlorchinon unzweifelhaft festgestellt.

Von Interesse erscheint die Zersetzung, weil dabei die Phenylgruppen vom Stickstoff losgetrennt worden sind; eine Einwirkung, welche weder beim Diphenylamin noch bei seinen Derivaten bis jetzt beobachtet worden ist.

Einwirkung von Salzsäure auf Methyldiphenylamin.

Methyldiphenylamin wurde mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf circa 150° während einiger Stunden erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich ein Druck, der Inhalt war in eine blaue Flüssigkeit verwandelt, aus welcher sich bald Krystalle abschieden, die durch die Salpetersäurereaction sofort als saures Diphenylamin zu erkennen waren. Die Krystalle wurden mit Wasser zersetzt, die an der Oberfläche sich abgeschiedene Masse gepresst und in Alkohol gelöst; beim Verdunsten blieben Krystalle, welche den charakteristischen Diphenylamingeruch zeigen und deren Schmelzpunkt bei 53–54° liegt.

Die Einwirkung, welche somit hier statt hatte, verläuft in folgendem Sinne:



Aehnliche Reactionen hat Lauth¹⁾ bereits früher beobachtet; er hat nachgewiesen, dass Methylanilin und Methyltoluidin durch Salzsäure unter gewissen Bedingungen zersetzt werden, indem Anilin resp. Toluidin regenerirt wird.

¹⁾ Compt. r. 76, pag. 1209.

Nachdem bereits Limpricht das Tribenzylamin unter dem Einfluss von Salzsäure in Di- und Monobenzylamin verwandelt hat, ist es Lauth gelungen, sämtliche $C_6H_5CH_2$ -Gruppen durch Salzsäure vom Stickstoff abzuspalten.

Lauth hält diese Reaction für ganz allgemein und glaubt, dass durch Salzsäure alle Alkoholradicale der Fettreihe, die in substituirten Ammoniaken sich vorfinden, eliminirt werden können, sogar wenn sie, wie bei $CH_2C_6H_5$, noch andere, aromatische Radicale, in die Verbindung hineinziehen.

Die obige Zersetzung des Methyldiphenylamins liefert somit einen weitem Beitrag zur Verallgemeinerung der von Lauth angegebenen Reaction.

Zürich, August 1875. Prof. E. Kopp's Laboratorium.

311. F. Krafft: Zur Bildung von Bromsubstitutionsprodukten.

(Eingegangen am 1. August.)

Eine bekanntlich sehr ausgedehnter Anwendung fähige Darstellungsmethode von Jodsubstitutionsprodukten beruht auf der Einwirkung von Jodsäure für sich allein oder in Gegenwart von freiem Jod auf Kohlenwasserstoffe und deren Derivate. Auch die Chlorsäure wirkt unter gewissen Bedingungen in ähnlicher Weise. Es schien mir daher von Interesse, mit Bromsäure in gleicher Richtung Versuche anzustellen. Zu diesem Zwecke habe ich zunächst das Verhalten derselben gegen reines Benzol untersucht und dabei gefunden, dass die Bromsäure sehr wohl verwendbar werden kann, um Wasserstoff durch Brom zu ersetzen.

Mit etwa dem doppelten Gewichte Wasser verdünnte Schwefelsäure wird in Kolben, welche dadurch nur zur Hälfte gefüllt sind, mit Benzol überschichtet und auf 25—30 Gramm dieses letztern 50 Gramm gepulvertes bromsaures Kali eingetragen. Die lose mit Glasstopfen verschlossenen Gefässe werden sodann wiederholt geschüttelt, worauf sich das Gemisch erwärmt und das schwerlösliche bromsaure Salz allmählich gelöst wird. Nach einiger Zeit, während welcher man mit Umschütteln fortfährt, aber die Temperatur des Kolbeninhaltes nicht viel über 30° steigen lässt, verwandelt sich das vorher aufschwimmende Benzol in ein specifisch schweres, farbloses Oel, welches sich bald vollständig am Boden der geräumigen Kolben vereinigt hat. Dasselbe wird abgehoben, mit Chlortalcium getrocknet und geht dann nach zwei- bis dreimaliger Rectification zum allergrössten Theil bei 155° über. Die so gereinigte Flüssigkeit besitzt die Zusammensetzung und Eigenschaften des Monobrombenzols. Daneben bilden sich fast immer, namentlich wenn die Temperatur

etwas höher gestiegen oder überschüssiges bromsaures Kali angewandt worden ist, geringe Mengen des bei 89° schmelzenden und bei 219° siedenden Dibrombenzols. Wendet man eine nur wenig verdünnte Schwefelsäure an, so erhält man ganz andere Produkte.

Offenbar bildet sich bei der beschriebenen Reaction — und darüber lässt die Ausbeute keinen Zweifel, da beispielsweise einmal 24 Grm. Benzol und 48 Grm. bromsaures Kali 38 Grm. Brombenzol lieferten — das gebromte Benzol, indem der Sauerstoff der Bromsäure diejenige Rolle übernimmt, welche bei dem gewöhnlichen Verfahren der Hälfte des in Wirkung tretenden Broms zukommt, nämlich die Fortschaffung des zu substituierenden Wasserstoffs. Will man daher den Sauerstoff, welcher in der Bromsäure im Ueberschuss über die zu dem angedeuteten Zwecke erforderliche Menge vorhanden ist, möglichst vollständig verwerthen, so braucht man nur Brom hinzuzufügen und eine entsprechende Menge Benzol anzuwenden, etwa im Verhältniss zu der Endgleichung:



Zweckmässig nimmt man vom Brom etwas weniger, vom bromsauren Kali dagegen mehr als die theoretische Menge und verfährt genau wie im zuerst beschriebenen Falle. Die glatt verlaufende Reaction ist nach ein bis zwei Stunden beendet, das im Benzol gelöst gewesene Brom fast vollständig verschwunden und ein schweres, nur wenig gefärbtes Oel zu Boden gesunken. Aus dem mit Natroulauge gewaschenen und über Chlorcalcium getrockneten Produkte lässt sich mit Leichtigkeit durch Rectificiren Monobrombenzol rein erhalten, dessen Menge ungefähr 70—80 pCt. der durch die angegebene Gleichung verlangten beträgt.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juli 1875.

312. F. Krafft und V. Merz: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 1. August.)

Versuche um die Erlangung höherer Chlorkohlenstoffe zeigen, dass das Isobutan und sogar das Propan, wenn man dasselbe mit überschüssigem Chlorjod auf circa 250° erhitzt, vollständig zersetzt wird, wobei Perchlormethan und Perchloraethan entsteht. Intermediär scheint sich in beiden Fällen Perchlorpropan zu bilden.

Die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe liefern e. p., so weit bis jetzt zu übersehen ist, abgesehen von andern Spaltungsprodukten stets Perchlorbenzol. Wir wollen die hier angedeuteten Versuche weiter ausdehnen und hoffen bald ausführlich berichten zu können.

Zürich, Universitätslaboratorium, Ende Juli 1875.

313. M. Nencki: Ueber den Stickstoff- und Eiweissgehalt der Frauen- und Kuhmilch.

(Eingegangen am 2. August.)

Die quantitative Zusammensetzung der Frauenmilch ist trotz der zahlreichen Analysen verschiedener Autoren keineswegs genügend ermittelt. Namentlich bieten die nach verschiedenen Methoden für den Eiweissgehalt erhaltenen Zahlen so wenig Uebereinstimmung, dass schon der Umstand allein Misstrauen in ihre Zuverlässigkeit erwecken muss. Während z. B. Vernois und Becquerel für die Frauenmilch den Gehalt von Casein im Mittel zu 3.92 pCt. angeben, findet Th. Brunner¹⁾ nach einer von ihm als sehr genau bezeichneten Methode nur 0.63 pCt. Eiweiss im Mittel aus 18 Analysen. Nach den letztthin von Gerber²⁾ publicirten Bestimmungen würde die Frauenmilch 1.79 pCt. Eiweiss enthalten.

Auch die nach gleichem Verfahren erhaltenen Zahlen schwanken innerhalb sehr weiter Grenzen, so in den Analysen von Brunner zwischen 0.18 bis zu 1.54 pCt.

Die Erforschung des wahren Sachverhaltes wurde um so wünschenswerther, als Brunner die auffallende Angabe machte, dass die Frauenmilch 2.3 bis 4.8 mal mehr Stickstoff enthalte, als es ihrem Gehalt an Eiweisskörpern entspricht. Es ist dies ein Resultat von nur zwei vergleichenden Analysen. Der Stickstoffgehalt der mit Marmor eingetrockneten Milch wurde durch Glühen mit Natronkalk nach der Will-Varrentrap'schen Methode bestimmt. Aus dem Stickstoff berechnet, würde die Frauenmilch 1.2 und 1.38 pCt. Eiweiss enthalten, während die directe Bestimmung nur 0.25 und 0.59 pCt. an Eiweisssubstanzen ergab.

Durch dies grosse Missverhältniss zwischen dem direct gefundenen und aus dem Stickstoff berechneten Eiweissgehalt veranlasst, habe ich gemeinschaftlich mit Hrn. P. Lachenal die bisher für die directe Bestimmung des Eiweisses üblichen Methoden einer vergleichenden Prüfung unterworfen. Gleichzeitig mit dem Eiweiss wurde in der Milch auch der Gesamtstickstoff bestimmt. Die zu der Untersuchung erforderliche Frauenmilch hat uns Hr. Conrad mit grosser Bereitwilligkeit zugestellt. Sie wurde stets frisch, wenige Stunden nachdem sie der Brustdrüse entnommen, für die Analyse verwendet. Für die directe Eiweissbestimmung haben wir verschiedene Methoden versucht: so die Fällung der kochenden Milch mit Essigsäure, Einleiten von Kohlensäure, Eintragen von Kochsalz oder schwefelsaurem Natron in die angesäuerte, kochende Milch. Stets war die Coagulation des Ei-

¹⁾ Pflüger's Archiv für Physiologie J. 1873, S. 440.

²⁾ Bull. de la soc. chim. T. 28, p. 342.

weisses unvollständig und im Filtrate Eiweiss nachweisbar. Auch das von Gerber empfohlene Eindampfen der Milch auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens gab keine besseren Resultate. Den Stickstoffgehalt der Milch habe ich stets nach der volumetrischen Methode von Dumas bestimmt. Zu dem Zwecke wurden 5 CC. genau abgewogener Milch in einem Porzellantiegel anfangs mit gut ausgewaschenem, gut ausgeglühtem Sand bei 100° C. im Luftbade getrocknet. Später, da die so getrocknete Milch beim Glühen mit Kupferoxyd stets etwas schwer verbrennbare Kohle hinterliess, habe ich die Milch mit gepulvertem $Pb\ Cr\ O_4$ im Vacuum über $SO_4\ H_2$ getrocknet und kann dies Verfahren für die Elementaranalyse anderer, selbst leicht zersetzbarer thierischer Flüssigkeiten empfehlen. In Betreff der übrigen Details verweise ich auf die ausführliche Mittheilung von Hrn. Lachena) in den *Archives de physiologie normale et pathologique*.

Die Analyse der Frauenmilch ergab nun folgende Zahlen:

No.	Tag nach der Geburt.	Eiweiss direct gefunden.	Eiweiss aus dem direct bestimmten Stickstoff berechnet. ¹⁾
1.	12	1.6 pCt.	2.26 pCt.
2.	13	1.26 -	2.26 -
3.	15	1.25 -	2.70 -
4.	4	2.8 -	3.19 -
5.	8	1.3 -	2.40 -
6.	9	1.12 -	2.94 -
7.	10	1.12 -	1.77 -
8.	4	1.38 -	2.75

Im Mittel 1.41 pCt. 2.53 pCt.

Gut stimmende Zahlen erhielten wir dagegen in zwei vergleichenden Analysen der Kuhmilch. Das Eiweiss wurde hier durch Eintragen von Kochsalz in die heisse, mit Essigsäure angesäuerte Milch gefällt.

Eiweiss direct gefunden.	Eiweiss aus dem Stickstoff berechnet
3.20 pCt.	3.14 pCt.
3.12 -	3.14 -

Bei Gelegenheit einer früheren Untersuchung²⁾ habe ich den Stickstoffgehalt der Milch einer anderen Kuh nach der volumetrischen Methode bestimmt. Der aus dem gefundenen Stickstoff berechnete Eiweisagehalt war 3.94 und 3.85 pCt

¹⁾ Der Stickstoffgehalt des Eiweisses ist zu 15.5 pCt. angenommen.

²⁾ Ueber den Einfluss der Muskelarbeit auf die Eiweisszersetzung von Felix Schenk, im Archiv für exper. Pathol. Bd. 2, S. 26.

Die Frauenmilch enthält demnach im Mittel aus 8 Analysen 2.53 pCt. Eiweiss, die Kuhmilch im Mittel aus 4 Analysen 3.5 pCt., also 1 pCt. Eiweiss mehr als die Frauenmilch. Ich will dabei bemerken, dass in der Frauenmilch ausser dem Eiweiss keine andere stickstoffhaltige Substanz — Harnstoff oder Kreatin — vorzukommen scheint, da die Alkoholauszüge der enteissten und eingedampften Milch sich stets stickstofffrei zeigten. Aus den obigen Zahlen geht die Unzulässigkeit der bisher angewandten directen Eiweissbestimmungsmethoden hervor. Durch die freundliche Vermittelung des Hrn. Maly erfahre ich indessen, dass es Hrn. Liebermann in Innsbruck gelungen ist, durch Fällung der Milch mit essigsaurer Tanninlösung sämtliche Eiweissstoffe daraus abzuscheiden.

Bern, im Juli 1875.

314. C. de la Harpe und W. A. van Dorp: Ueber die Einwirkung des erhitzten Bleioxyds auf Fluoren.

(Eingegangen am 2. August.)

Durch die Güte des Hrn. Upmann erhielten wir aus der Fabrik des Hrn. Greiff in Riehl bei Cöln ein sehr phenanthrenreiches Material, welches bei der Reinigung des Anthracens als Nebenprodukt gewonnen wird.

Bei näherer Untersuchung stellte sich heraus, dass dasselbe verhältnissmässig beträchtliche Mengen von Fluoren enthielt, einem Kohlenwasserstoff, der von Berthelot zuerst im Steinkohlentheer aufgefunden und erst in neuerer Zeit von Barbier¹⁾ genauer untersucht wurde.

In seiner Darstellung wandten wir die von Berthelot befolgte, von Barbier etwas modificirte Methode an und erhielten so das Fluoren, wie es von diesen Forschern beschrieben ist. Die Identität unseres Kohlenwasserstoffs mit dem Fluoren wurde noch durch die Analyse und durch die Eigenschaften und die Zusammensetzung der sehr charakteristischen Bromverbindung constatirt.

Um Barbier's Untersuchungen nicht vorzugreifen, haben wir das Fluoren selbst nicht weiter untersucht und nur sein Verhalten gegen erhitztes Bleioxyd einer genaueren Prüfung unterzogen. Vor einiger Zeit zeigte der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Behr²⁾, dass das erhitzte Bleioxyd auf viele organische Körper in der Art einwirkt, dass unter Wasserstoffaustritt eine Condensation stattfindet.

¹⁾ Diese Ber. VI, 1208; VII, 1648; VIII, 829.

²⁾ Diese Ber. VI 753.

Aus dem Toluol C_7H_8 und dem Dibenzyl $C_{14}H_{14}$ entsteht unter diesen Umständen Stilben $C_{14}H_{12}$, aus dem Acenaphten $C_{17}H_{10}$, Acenaphtylen $C_{12}H_8$ u. s. w. Auf Fluoren übt das Bleioxyd eine ähnliche Wirkung aus; die Untersuchung des Reactionsprodukts wird jedoch in diesem Fall dadurch erschwert, dass verschiedene Körper entstehen, deren Trennung nicht leicht ist.

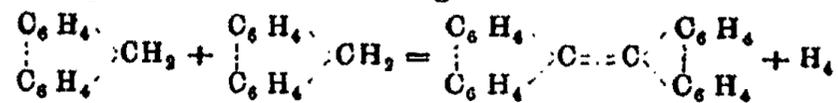
Wird Fluoren über mässig erhitztem Bleioxyd destillirt, so erhält man ein halbfestes, röthlich gefärbtes Produkt, das wir Behufs Entfernung harziger Materien verschiedentlich mit heissem Alkohol behandelten. Der Rückstand wurde in einem Gemisch von Alkohol und Benzol gelöst. Nach einigem Stehen krystallisiren lange, gelbe Nadeln, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 270° schmelzen, heraus. Die Analyse zeigte, dass wir es hier mit einem Kohlenwasserstoff zu thun hatten, der C und H im Verhältniss von 13 zu 7 enthält. Ueber seine Molekulargrösse können wir vorläufig nichts Näheres angeben.

Die Mutterlauge dieses Kohlenwasserstoffs wurde eingedampft und der Rückstand wiederholt mit zur Lösung ungenügenden Mengen Eisessig ausgekocht; dadurch werden noch weitere Mengen desselben Körpers entfernt, während rothe, compacte Krystalle zurückbleiben. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man diese rein. Nur auf diesem Wege, der allerdings mit Verlusten verbunden ist, gelang es uns, diesen Körper rein zu erhalten. Er krystallisirt in grossen, regelmässig ausgebildeten Krystallen von lebhaftem Glanz ¹⁾, welche bei $182-183^\circ$ schmelzen, und deren Siedepunkt über 360° liegt. Es gelang uns nicht, ihn farblos zu erhalten; trotz wiederholten Umkrystallisirens behält er seine rothe Farbe bei. Die Analysen zeigten, dass ein Kohlenwasserstoff vorlag, dem die Formel $C_{13}H_8$ oder ein Multiplum derselben zukommt. In weingeistiger Lösung mit Pikrinsäure behandelt entsteht eine in braunrothen Nadeln krystallisirende, leicht zersetzbare Pikrinsäureverbindung, welche bei $177-178^\circ$ schmilzt, und der Analyse zufolge die Formel $C_{24}H_{16} + C_9H_3N_3O_7$ besitzt. Leitet man den Kohlenwasserstoff über erhitzten Zinkstaub, so entsteht neben anderen Produkten Fluoren. Behandelt man ihn in siedender alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so entfärbt sich die anfangs röthlich gefärbte Flüssigkeit allmählig und man erhält einen neuen Kohlenwasserstoff, der aus einer Mischung von Benzol und Alkohol in farblosen Nadeln erhalten wird. Der Schmelzpunkt liegt bei $241-242^\circ$; die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{26}H_{18}$ stimmen. Nebenbei scheinen bei dieser Reduction noch andere Produkte zu entstehen, die wir noch nicht im Zustand der Reinheit isoliren konnten.

¹⁾ Die krystallographische Untersuchung hat Hr. Arzruni in Strassburg gütigst übernehmen wollen.

Nach den Untersuchungen Gräbe's¹⁾ und Barbier's²⁾ kommt dem Fluoren unzweifelhaft die Constitutionsformel $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{CH}_2$ zu; die

Bildung des bei 182° schmelzenden Kohlenwasserstoffs aus diesem wird wohl in der Art erfolgen, dass 2 Mol. C_{12}H_8 sich unter Abspaltung von 2 Mol. H zusammenlagern



Für diese Verdoppelung des Moleküls spricht erstens die Zusammensetzung der Pikrinsäureverbindung, dann aber vor allen Dingen die Bildung eines Kohlenwasserstoffs $\text{C}_{26}\text{H}_{18}$ bei der Reduction mit Natriumamalgam.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass die beiden isolirten Kohlenwasserstoffe nicht die einzigen Produkte der Einwirkung von erhitztem Bleioxyd auf Fluoren sind; es entsteht wenigstens noch ein wohlcharakterisirter Körper, der bei ungefähr 170° schmilzt und der vorzüglich dann erhalten wird, wenn das Fluoren langsam über Bleioxyd destillirt wird.

Diese Untersuchungen werden weiter fortgesetzt.

Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

315. C. Lorenz und M. Blumenthal: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 2. August.)

In dem VII. Jahrgange dieser Berichte, Seite 1096 hatte der Eine von uns die Mittheilung gemacht, dass durch Behandeln einer ätherischen Lösung von Stilben mit rauchender Salpetersäure ein stickstoffhaltiges Derivat derselben entstehe. Ueber die Constitution dieser Verbindung konnte damals wegen der schwierigen Darstellung grösserer Mengen nichts gesagt werden; eine Behandlung derselben mit Brom, nascirendem Wasserstoff und verschiedenen Oxydationsgemischen war nach vorläufigen Versuchen resultatlos geblieben.

Neuerdings haben wir die weitere Untersuchung gemeinschaftlich aufgenommen und sind dabei der Auffindung der Constitution um Etwas näher gerückt. Die bisherigen Resultate sind in Kurzem folgende.

Durch Erhitzen der in Nadeln krystallisirenden, weissen Substanz mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhielten wir als charakteristische Spaltungsprodukte:

¹⁾ Ann. d. Ch. u. Ph. 174, S. 194.

²⁾ u. a. O.

1) Benzoëssäure. Dieselbe wurde durch Schmelzpunkt, Reaction mit Eisenchlorid, Sublimation, Krystallform und Analyse bestimmt.

2) Ein Gas, welches mit Sauerstoff rothe Dämpfe gab und daher jedenfalls aus Stickoxyd besteht. (Die genauere gasometrische Untersuchung sind wir eben im Begriff auszuführen.)

3) Nitrobenzol, welches durch Destilliren gereinigt, alle charakteristischen Reactionen lieferte.

4) Eine in Nadeln krystallisirende, stickstofffreie Substanz, die der schwierigen Reinigung wegen noch nicht analysirt werden konnte.

Wasser wirkt auf das Stilbenderivat bei 170° im zugeschmolzenen Rohr ebense ein wie Salzsäure.

Längeres Kochen der Substanz mit Aethylalkohol hatte, wie bereits in der vorigen Mittheilung angeführt wurde, die Umwandlung in eine weingelbe Verbindung zur Folge. Derselbe Process geht auch beim Erhitzen mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 110—120° vor sich. Die Anwendung von Methyl-, Propyl- und Isobutylalkohol (bei letzteren wurde die Temperatur den Siedepunkten entsprechend erhöht) liefert ähnliche Resultate.

Die Uebereinstimmung dieser Verbindungen untereinander ist noch nicht festgestellt. Ihre Schmelzpunkte sind nicht scharf, sie schmelzen vielmehr unter langsamem Erweichen in Zonen von fünf bis zehn Gradeu.

Die gefundenen Schmelzonen waren:

- aus dem Methylalkohol 57—64°;
- aus dem Aethylalkohol 64—67°;
- aus dem Propylalkohol 60—70°; und
- aus dem Isobutylalkohol 63—73°.

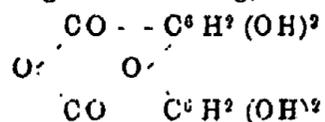
Wir behalten uns vor, diese Untersuchungen weiter zu verfolgen und seiner Zeit darüber zu berichten.

Berlin, Privatlaboratorium.

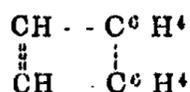
316. Hugo Schiff: Zur Kenntniss der Ruffigallussäure:

(Eingegangen am 4. August.)

Die von Klobukowski und Nölting unter obigem Titel gemachte Mittheilung (Berichte VIII, 931) veranlasst mich zu einigen Bemerkungen über die Formel, welche ich im Jahre 1871 für die Ruffigallussäure vorschlug. Es ist richtig, dass die Formel



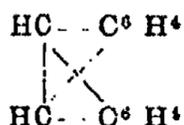
der Einführung von vier Acetylen und besonders der Bildung von Anthracen Rechnung tragen sollte. Erst 1872 wurde das Phenanthren entdeckt und diesem die Formel



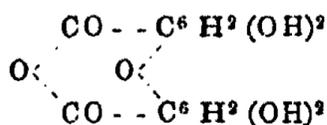
zugeschrieben, welche vorher für das Anthracen angenommen war. Hiermit darf aber die Formel für die Rufigallussäure nicht so aufgefasst werden, als ob sie jetzt die Beziehungen zum Phenanthren verständliche oder etwa nur diese zur Anschauung bringen könne, wie dies von Klobukowski und Nölting angenommen wird.

Im Sommer 1871, noch vor der Entdeckung des Phenanthrens, theilte mir Hr. Grimaux persönlich mit, dass er zusammen mit Lauth allmählich eine grössere Menge Rufigallussäure mit Zinkstaub destillirt habe und dass der betreffende Kohlenwasserstoff vom Anthracen verschieden sei. Diese Beobachtung ist damals auf meinen Wunsch in den Sitzungsbericht der *Société chimique* aufgenommen worden und es ist seitdem weder eine eingehendere Mittheilung von Grimaux und Lauth, noch von anderer Seite her eine Widerlegung veröffentlicht worden.

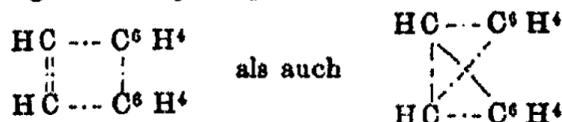
Unter diesen Umständen habe ich im Jahre 1873, als die ausführlichere Abhandlung für die *Annalen der Chemie* (Bd. 170, p. 43) niedergeschrieben wurde, die frühere Formel für die Rufigallussäure beibehalten, obwohl inzwischen für das Anthracen die Formel



in Aufnahme gekommen war. Allerdings liess ich nicht unerwähnt (pag. 84), dass diese Formel noch weitere Discussion nöthig habe, aber welche auch die Natur des auftretenden Kohlenwasserstoffs sei, so war es klar, dass, entgegen der Ansicht von Klobukowski und Nölting, aus der Formel



sich eben so gut die Gruppierung

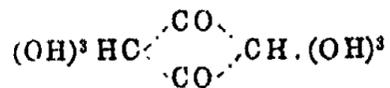


hätte herleiten lassen können.

In dem in kleinen, gelben Prismen krystallisirten Acetylderivat

war das Acetyl direct nach der genauesten Methode (mittels Magnesia) bestimmt worden und der Gehalt entsprach genau vier Acetylen. Nach meinen mit so vielen verschiedenartigen Verbindungen gewonnenen Erfahrungen erfolgt die vollständige Acetylierung vorhandener Hydroxyle mit Leichtigkeit schon beim Siedepunkt des Acetanhydrids, so dass weniger acetylierte Derivate gewöhnlich nicht oder nur spärweise auftreten. Wohl aber haben viele Acetyl-derivate eine gewisse Neigung, mit einem Molekül Acetanhydrid lose Verbindungen zu bilden, welche schon durch heisses Wasser oder Alkohol nach kurzer Digestion zersetzt werden. Wenn Klobukowski und Nölting das Acetanhydrid bei 250° (also 112° oberhalb des Siedepunkts und wohl in geschlossener Röhre) wirken liessen und dabei nach ihrer Angabe mehrere Acetyl-derivate erhielten, so ist zu erwägen, ob bei dieser hohen Temperatur das Anhydrid nicht zersetzend gewirkt habe, ob vielleicht ein Additionsprodukt von Acetanhydrid vorliege oder ein Molekül desselben sich mittelst des Sauerstoffs eingeschoben, durch welchen in obiger Formel die beiden Benzolreste verbunden betrachtet werden.

Meine Formel für die Ruffgallussäure lässt die bei deren Entstehung aus 2 Mol. Gallussäure erfolgende Ausscheidung von 2 H²O in normaler Weise auf Kosten von vier Hydroxylen geschehen. Nach der Formel



würden aber in ganz abnormer Weise die Hydroxyle der beiden Carboxyle sich mit Wasserstoff aus den beiden Benzolkernen verbinden. Eine derartige Wasserbildung ist um so ungewöhnlicher, wenn man bedenkt, dass die Bildung von Ruffgallussäure schon bei etwa 70° beginnt. Bei zahlreichen Darstellungen von Sulfoderivaten aromatischer Säuren ist eine derartige Wasserentziehung bis jetzt nicht beobachtet worden und es scheint mir nicht, als ob die Bildung von Ruffgallussäure aus Gallussäure mit den im Laboratorium von A. Baeyer studirten Reactionen zu vergleichen wäre. Gleichwohl müsste die Formel mit 6 Hydroxylen angenommen werden, sobald das bei 250° entstehende Acetyl-derivat mit Bestimmtheit als ein Hexacetyl-derivat von C¹⁴H⁸O⁸ (und nicht etwa von C¹⁴H¹⁰O⁹) dargethan wird.

Schliesslich noch die Bemerkung, dass die Menge der sich aus Gerbsäure bildenden Ruffgallussäure wohl von der Reinheit der Gerbsäure, der Temperatur und dem Wassergehalt der Schwefelsäure abhängig ist. Während J. Löwe mit gereinigter Gerbsäure keine, und Klobukowski und Nölting nur geringe Mengen von Ruffgallussäure erhielten, habe ich mit reiner Digallussäure etwas grössere Mengen erzielt. Nach meinen Erfahrungen ist Digallussäure kein Zwischen-

glied bei der Bildung von Rußgallussäure aus Gallussäure, aber es ist sehr wahrscheinlich, dass Gallussäure das Zwischenglied bei der Entstehung von Rußgallussäure aus Digallussäure bildet.

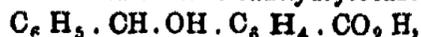
Florenz, 31. Juli 1875.

317. C. Graebe: Ueber die Reduction einiger aromatischen Verbindungen durch Jodwasserstoff und Phosphor.

(Eingegangen am 5. August.)

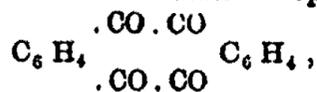
Im Anschluss an die vor einigen Monaten veröffentlichte Notiz über die Reduction aromatischer Ketone theile ich im Folgenden kurz die Resultate weiterer Beobachtungen mit, da es mir noch nicht möglich war, die Arbeit ganz abzuschliessen und ausführlich zusammenzufassen.

Die leichte und glatte Ueberführung des Benzophenons in Diphenylmethan machte es wahrscheinlich, dass diese Methode auch zur Reduction von Verbindungen sich eignen würde, welche sich vom Benzophenon herleiten. Zincke hat die von ihm aufgefundene Benzoylbenzoësäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, vom Schmelzpunkt 194° in die entsprechende Benzylbenzoësäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, verwandelt, indem er sie zuerst in Benzhydrilbenzoësäure,

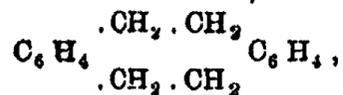


überführte und diese mit Jodwasserstoff reducirte. Sehr leicht und fast quantitativ erfolgt die directe Reduction der Benzoylbenzoësäure zu Benzylbenzoësäure, wenn man erstere mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor 6—8 Stunden auf $160-170^\circ$ erhitzt. Da nun die Darstellung der Benzhydrilbenzoësäure nach Zincke schwierig auszuführen ist, so ist die directe Reduction jedenfalls am geeignetsten, um die Benzylbenzoësäure darzustellen.

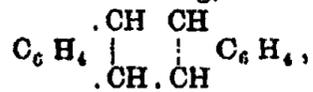
Von Interesse erschien es mir ferner, das den Ketonen und speciell dem Anthrachinon ähnlich constituirte Diphtalyl,



von Ador Reductionsversuchen zu unterwerfen. Es war möglich dass sich entweder ein Kohlenwasserstoff,

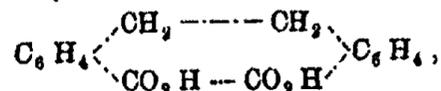


oder eine wasserstoffärmere Verbindung,



bilden würde, welche wohl Analogien mit Anthracen zeigen müsste.

Die Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor verläuft aber in der Hauptsache in anderer Weise. Neben sehr geringen Mengen eines Kohlenstoffs tritt als Hauptprodukt eine Säure auf, der die Formel, $C_{16}H_{14}O_4$, zukommt und welche nach Analyse der Silber- und Bariumsalze zweibasisch ist. Es lag die Vermuthung nahe, dass diese Säure als Benzylidicarbonsäure



zu betrachten sei, welche sich in einfacher Weise vom Diphtalyl herleiten würde. Durch Erhitzen mit Natronkalk entstand aber ein Kohlenwasserstoff, der sich bisher mit keinem bekannten identificiren lässt. Da derselbe aber nur in sehr geringer Menge erhalten wurde, so wird dieser Versuch noch in grösserem Massstab wiederholt werden müssen, ehe es sich entscheiden lässt, ob obige Säure eine andere Constitution oder vielleicht ein höheres Molekulargewicht besitzt.

Von Aldehyden habe ich bisher nur das Bittermandelöl reducirt. Berthelot hatte schon früher gefunden, dass dasselbe beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280° Toluol liefert. Diese Reaction wird schon durch Jodwasserstoff von 127° Siedepunkt und Phosphor bei 130 bis 140° hervorgerufen. Neben dem Toluol als Hauptprodukt waren noch geringe Mengen hochsiedender Körper aufgetreten.

Ebenso leicht wie Ketone und Aldehyde lassen sich aromatische Alkohole in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe verwandeln.

Benzylalkohol liefert bei 140° wesentlich Toluol und sehr geringe Menge hochsiedender Körper. Es lässt sich diese Reduction bei Gegenwart von Phosphor selbst mit einer zur Bildung von Benzyljodid ungenügenden Menge Jodwasserstoff ausführen, wenn bis auf 170 bis 180° erhitzt wird.

Das Benzpinakon, welches wohl jetzt allgemein als zweiatomiger Alkohol, $(C_6H_5)_2C(OH) \text{ --- } C(OH)(C_6H_5)_2$, betrachtet wird, zeigt sich etwas beständiger. Bei 6—8 stündigem Erhitzen geht es aber in Tetraphenyläthan, $(C_6H_5)_2CH \text{ --- } CH(C_6H_5)_2$, über, welches sich durch Ausziehen mit Alkohol leicht von noch etwas unverändertem Benzpinakon trennen lässt. In Alkohol, selbst in heissem ist es wenig löslich; Aether und kalter Eisessig lösen es in geringer Menge, kochender Eisessig ziemlich leicht und Benzol und Toluol beim Erwärmen reichlich. Es krystallisirt in schönen, grossen Säulen, schmilzt bei 206° und lässt sich leicht sublimiren, wobei es in breiten Nadeln oder Blättchen erhalten wird. Mit Brom und Salpetersäure entstehen Substitutionsprodukte.

Reduction des Phenanthrens. Früher hatte ich mitgetheilt, dass beim Erhitzen von Phenanthren mit Jodwasserstoff und Phosphor

ein Phenanthrentetrahydrür entstehe. Barbier¹⁾ gab nun vor einiger Zeit an, dass es ihm bei einer Wiederholung meiner Versuche nicht gelungen sei, dasselbe darzustellen und glaubt, dass das von mir beschriebene Phenanthrentetrahydrür eine Gemenge von Phenanthren und dem bei 250° siedenden gesättigten Kohlenwasserstoff, C₁₄H₂₀, sei. Obwohl ich keine Ursache hatte, an der Richtigkeit meiner Beobachtung zu zweifeln, wiederholte ich nochmals meine Versuche und erhielt wie früher beim Erhitzen auf 200—210° einen bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Kohlenwasserstoff, welcher gegen 310° siedet (bei einem Thermometer, dessen Enden nicht ganz, aber zum größten Theil im Dampf waren, destillirte er bei 300—304°). Durch mehrmalige Destillation konnte er vollkommen von unter 300° siedenden Theilen und auch frei von Phenanthren erhalten werden, wie sich durch Prüfen mit Pikrinsäure ergab. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff erstarrte unter 0° und schmolz etwa bei dieser Temperatur. Sein spec. Gew. bei 10,2° C betrug 1.067. Die Analyse beweist, dass er die Zusammensetzung eines Tetrahydrürs hat.

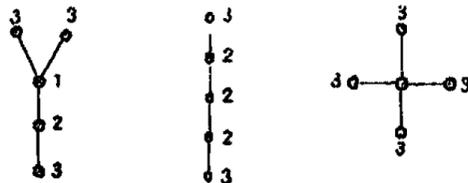
	Berechnet.	Gefunden.
C	92.31	92.29
H	7.69	7.73.

318. E. Cayley (Cambridge): Ueber die analytischen Figuren, welche in der Mathematik Bäume genannt werden und ihre Anwendung auf die Theorie chemischer Verbindungen.

(Mitgetheilt von C. Schorlemmer.)

(Eingegangen am 5. August.)

Die Paraffine C_nH_{2n+2} enthalten n Atome Kohlenstoff, welche durch n—1 Verbindungseinheiten mit einander verknüpft sind, oder wie ich mich bei einer früheren Gelegenheit ausgedrückt habe, wir haben in denselben n Knoten, welche durch n—1 Aeste mit einander zu baumartigen Gestalten verbunden sind. So haben wir, wenn n = 5, die folgenden Formen:

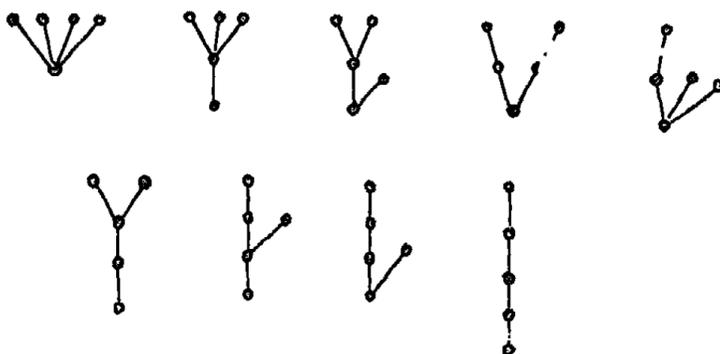


¹⁾ Diese Berichte VII, S. 1442.

Wird dann jedes Kohlenstoffatom mit soviel Wasserstoff verbunden, als es noch aufnehmen kann, so finden wir, wie die beigelegten Zahlen zeigen, dass jedes 12 Atome Wasserstoff enthält.

Das Baumsymbol ist vollständig durch die Kohlenstoffatome allein bestimmt und die Aufgabe, die Anzahl der theoretisch möglichen Paraffine zu finden, ist folglich, die Anzahl der Kohlenstoffbäume zu finden, welche n Knoten enthalten.

Mathematisch aufgefasst verhält sich die Sache doch etwas anders, da ein solcher Baum aus einer Wurzel entspringt, und wir so zu neun verschiedenen Formen kommen, anstatt der obigen drei, nämlich:



Das mathematische Problem ist folglich, die Anzahl von „Wurzelbäumen“ zu finden, welche n Knoten enthalten, und sodann die auszuschliessen, welche chemisch aufgefasst mit einem oder mehreren andern identisch sind. Um dieses zu thun, führen wir die Begriffe ein: „centrische Bäume“ oder solche, die aus einer centralen Wurzel entspringen, und „bicentrische Bäume“ oder solche, welche aus einem passend gewählten Paar von zwei zusammenhängenden Knoten entsprossen. Nehmen wir nun wieder obigen Fall, so haben wir:

centrische Bäume

bicentrisch

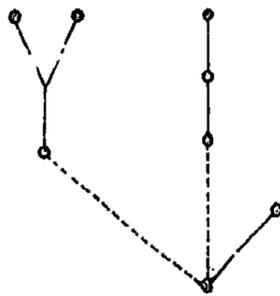


und finden folglich wie zuerst wieder drei Formen. Die erste dieser Formen besteht aus zwei Hauptästen, jeder von der Höhe 2, der zweite aus vier Hauptästen von der Höhe 1, und der dritte aus drei solcher Aeste von der Höhe 1. Das chemische Problem gestaltet sich also nun wie folgt: „Die Anzahl der centrischen und bicentrischen Bäume zu finden, welche n Knoten enthalten“. Unter einem Centrum ist ein Knoten zu verstehen, von welchem zwei oder mehrere Hauptäste, welche gleiche Höhe haben und höher sind als irgend ein anderer, während in einem Bicentrum von jedem der zwei Knoten ein oder

mehr Hauptäste ausgehen, welche von gleicher Höhe sind und grösser als irgend ein anderer Ast.

Die Anzahl der bicentrischen Bäume hängt ab von der Zahl der centrischen Bäume und diese wiederum von der Anzahl der Wurzelbäume, deren Bestimmung das mathematische Fundamentalproblem ist.

Indem man die Bäume classificirt nach der Zahl der Hauptäste und der Höhe des oder der längsten, findet man, dass die mathematische Lösung abhängt von der Art und Weise, wie man Bäume von gegebener Höhe aufbaut, von Bäumen von der nächst niederen Höhe und solchen, deren Höhe die nächst niedere nicht übersteigt, wie die beifolgende Figur zeigt, in welchen ein Baum von der Höhe 3 aufgebaut wird von zwei Bäumen von der Höhe 2 und einem dritten, dessen Höhe nicht grösser als 2 ist:



Das Problem für eine bestimmte Höhe wird so abhängig gemacht von denen für niedere Höhen und so erhält man successive für jede Höhe eine Erzeugungsfunktion, die für die Wurzelbäume von der Höhe N ist:

$$t^x \quad + (t, t^2) x \quad + (t, t^2, t^3) x \quad + \dots$$

worin der numerische Coëfficient irgend eines Ausdruckes $t^{\alpha N + \beta}$

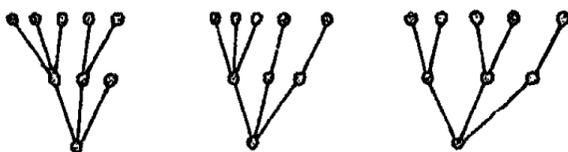
die Zahl der allgemeinen Wurzelbäume von der Höhe n angibt, α die Zahl der Hauptäste, $N + \beta$ die Anzahl der Knoten. Die obige Function führt leicht zu denen für den Aufbau der centrischen und bicentrischen Bäume und mit Hilfe derselben finden wir für die Paraffine bis zu 13 Atomen Kohlenstoff folgende Zahlen:

$n =$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
centrische	1	0	1	1	2	2	6	9	20	37	86	183	419
bicentrische	0	1	0	1	1	3	3	9	15	38	78	174	380
Summe	1	1	1	2	3	5	9	18	35	75	159	357	799

Es mag hier bemerkt werden, dass die Zahl der centrischen Bäume wie folgt erhalten wird; z. B. wenn $n = 9$:

Zahl der Hauptäste.	Höhe			
	2	3	4	
2	1	7	1	9
3	3	3	.	6
4	4	1	.	6
	8	11	1	20

Hieraus ergibt sich, dass bei drei Hauptästen von der Höhe 2 man drei Bäume hat, nämlich:



Die Gesamtzahl wird so in kleinere Zahlen zerlegt und die Bäume einer jeden Unterabtheilung lassen sich leicht aufbauen, ohne befürchten zu müssen, dass ein Uebersehen oder eine Wiederholung stattfände.

319. J. Annaheim: Ueber Tetraazooxysulfobenzid.

(Eingegangen am 5. August.)

In einer früheren Mittheilung (diese Ber. VII, 436) habe ich kurz angegeben, dass durch Behandeln des salz- oder schwefelsauren Diamidooxysulfobenzids mit salpetrigsaurem Kalium in wässriger Lösung ein rother Farbstoff erhältlich sei. Schon bereits vor anderthalb Jahren habe ich nämlich bei Anlass der Analyse genannter salzsauren Verbindung die Wahrnehmung gemacht, dass, wenn man das Filtrat, nachdem die Salzsäure mit AgNO_3 ausgefällt ist, einige Zeit für sich stehen lässt, sich allmählig ein zinnberrother Niederschlag bildet. Gleichzeitig beobachtet man, dass die dem Lichte zugekehrte Seite des Becherglases weit stärker roth ist, als die abgekehrte. Offenbar war es die salpetrige Säure, welche, vorher mit Salpetersäure versetzt, nach und nach diese Umwandlung bewirkte.

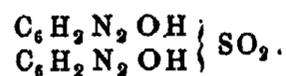
Um dies zu entscheiden, wurde reines, salzsaures Diamidooxysulfobenzid mit salpetrigsaurem Kalium (im Verhältniss von 1 Mol. zu 2 Mol.) in wässriger Lösung zusammengebracht und wenig ver-

dünnte Schwefel- oder Essigsäure zugesetzt. Ein Zusatz von Säure ist übrigens gar nicht nöthig, da die Amidoverbindung schon 2 Moleküle Salzsäure enthält. Die Flüssigkeit färbt sich sofort gelbröthlich und in Kurzem beginnt die Ausscheidung einer rothen Verbindung.

Bei einer ganzen Reihe derartig angestellter Versuche habe ich beobachtet, dass sich der rothe Farbstoff nie direct bildet, sondern es entsteht immer zuerst ein gelber Körper, der erst nach und nach in die rothe Form übergeht, oft erst nach Wochen vollständig. Filtrirt man den Niederschlag ab, so beginnt die Ausscheidung von Neuem, um so rascher und leichter, je mehr man die Flüssigkeit mit Luft und Licht zusammenbringt.

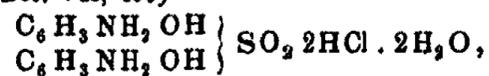
Es handelte sich also zunächst vor Allem darum, die Zusammensetzung des gelben Zwischenproductes kennen zu lernen, um so mehr, da man den rothen Farbstoff sehr schwer rein und bis jetzt nicht krystallisirt erhalten kann.

Nach dem, was wir von A. Baeyer über die Nitrosoverbindungen wissen, liess sich vermuthen, es möchte auch hier ein derartiger Körper vorliegen, der nachher durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasser oder sonstwie in den rothen Farbstoff übergeht. Hierüber angestellte Versuche haben ergeben, dass, wenigstens unter den von mir eingehaltenen Bedingungen, sich eine Nitroformbindung nicht bildet, dass vielmehr die Reaction weiter geht und eine Azoverbindung entsteht, nämlich Tetraazooxysulfobenzid von der Zusammensetzung:



Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man in folgender Weise.

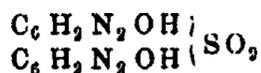
In 70 Gr. käuflichem absol. Alkohol löst man 15 Gramm reines, salzsaures Diamidooxysulfobenzid, krystallisirt von der Zusammensetzung (diese Ber. VII, 436)



filtrirt und setzt die gleiche Gewichtsmenge, also 15 Gramm Amylnitrit zu. Sofort beginnt eine Trübung, die Flüssigkeit erwärmt sich leise und in wenigen Minuten ist die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt. (Bei dem hier beschriebenen Versuche wurde während des Zusammenbringens der Substanzen nicht extra abgekühlt, nur nachher das Glas in etwas kaltes Wasser gestellt. Ob bei sehr starkem Abkühlen die Reaction etwas anders verläuft, werden spätere Versuche lehren.) Nach etwa einer Viertelstunde filtrirt man bei möglichster Dunkelheit auf dem Platintrichter rasch ab, presst einige Mal zwischen Fliesspapier und trocknet über Schwefelsäure. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gefunden:

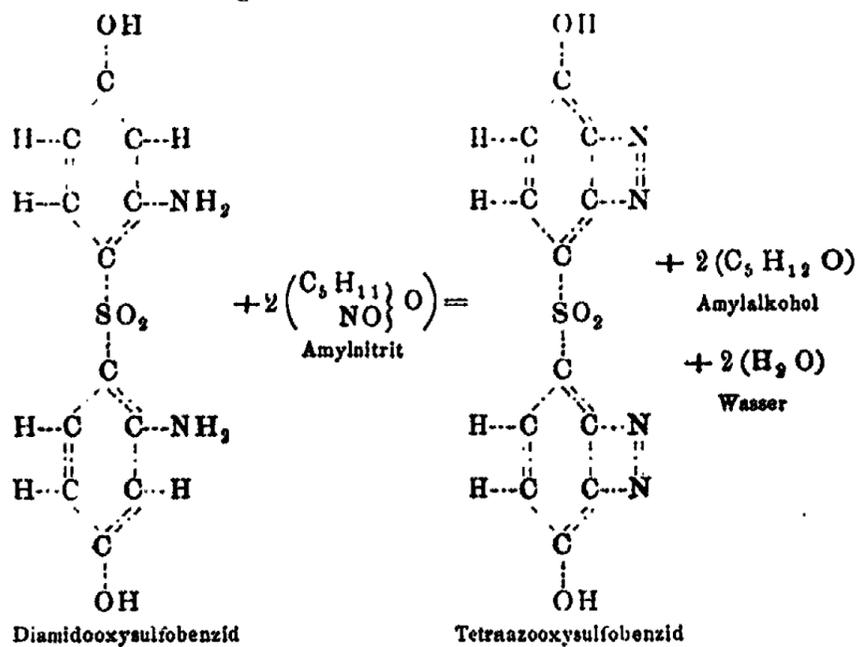
- I. 0.3058 Gramm lieferten bei der Verbrennung 0.5326 Grm. CO_2 oder = 0.1453 Grm. C und 0.0664 Grm. H_2O oder 0.0073 Grm. H;
 II. 0.3078 Grm. Substanz mit HNO_3 eingeschmolzen, ergaben 0.2358 Grm. BaSO_4 oder = 0.032385 Gr. S;
 III. 0.3068 Grm. Substanz im Kohlensäurestrom verbrannt, lieferten bei 18° Cels. und 728.5^{mm} Barometerstand 51.2 CC. Stickstoff.

Die Formel

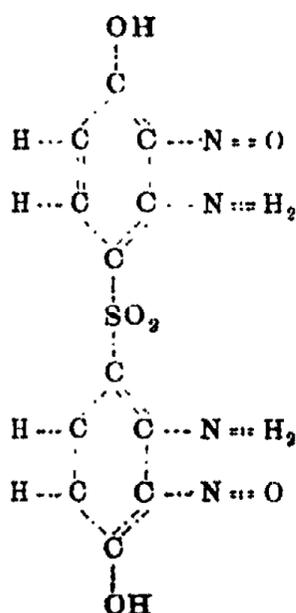


	verlangt:	gefunden:
$\text{C}_{12} = 144$	47.68 pCt.	47.51 pCt.
$\text{H}_6 = 6$	1.98 -	2.38 -
$\text{N}_4 = 56$	18.54 -	18.39 -
$\text{S} = 32$	10.59 -	10.52 -
$\text{O}_4 = 64$	21.19 -	

Der neue Körper ist somit Tetraazooxysulfobenzid und entsteht nach der Gleichung:



vorausgesetzt, dass der Amidogruppe jene Stellung zukommt. Nach dieser Formel würde der Wasserstoff der Hydroxylgruppe unverändert bleiben und der Stickstoff direct an den Kohlenstoff gebunden sein. Salzsäure geht in die Verbindung nicht ein. Vermuthlich entsteht im ersten Moment der Reaction (in grosser Kälte) Dinitrosodiamidooxysulfobenzid von der Formel:



und nachher treten der Wasserstoff der Amido- und der Sauerstoff der Nitrosogruppe unter Wasserbildung aus.

Tetraazooxysulfobenzid krystallisirt in prachtvollen, sechseitigen, mikroskopischen Blättchen, welche dem rhombischen System angehören und von ausgezeichneter Goldfarbe sind, ist unlöslich in Weingeist, löslich dagegen in salzsäurehaltigem Wasser mit rother Farbe. Aus der siedenden Lösung scheidet sich die Verbindung wieder in gelb- bis braunrothen Flocken ab, welche bei häufigem Umrühren und Stehen an der Luft rasch in den zinnoberrothen Farbstoff übergehen. Dieselbe Umwandlung erleidet der Körper mit Wasser zusammengebracht, auch ohne Erwärmen, namentlich sehr rasch, wenn das directe Sonnenlicht darauf fällt. Ueberhaupt ist derselbe sehr lichtempfindlich. Bringt man etwas der vollkommen trockenen Substanz zwischen zwei Uhrgläsern an das gewöhnliche Tageslicht, so wird sie in wenigen Minuten auf der Oberfläche tief roth, während sie unter denselben Umständen in der Dunkelheit unverändert bleibt. (Ist bei der Vorbereitung für die Analyse sehr zu berücksichtigen.) Das Filtrirpapier, zwischen welchem die Verbindung abgepresst wurde, bleibt im zusammengefalteten Zustande weiss, ausgebreitet wird es sofort roth. Erhitzt man die Azoverbindung auf ungefähr 120°, so verpufft sie mit ziemlicher Heftigkeit. Ein Lösungsmittel, in dem man leicht unverändert umkrystallisiren kann, kenne ich einstweilen noch nicht. Die Zusammensetzung des rothen Farbstoffs, der sich also aus der Azoverbindung ohne Austritt von Stickstoff in Berührung mit Luft und Wasser bildet, ist mir bis jetzt nicht bekannt, ich hoffe aber in Bälde hierüber berichten zu können.

Zum Schluss noch einige Bemerkungen über die Reindarstellung des salzsauren Amidooxysulfobenzids. Zur Gewinnung dieser Verbindung behandelt man, wie früher schon angegeben, 50 Grm. Nitrooxysulfobenzid mit 120 Gramm Zinn und $\frac{1}{2}$ Liter conc. reine Salzsäure in einer offenen Porzellanschale unter Erwärmen, bis sich das Zinn gelöst hat, verdünnt mit Wasser auf 3 Liter, leitet H_2S ein und dampft ab, Um nun die durch das Erhitzen stark gebräunte Substanz ohne grosse Verluste in möglicher Reinheit zu erhalten, wie sie namentlich zur Darstellung der Azoverbindung nöthig ist, da man letztere nicht mehr umkrystallisiren kann, verfährt man am besten in der Weise, dass man die Krystalle in möglichst wenig kaltem Wasser löst, filtrirt und nun unter Abkühlen gasförmige Salzsäure einleitet. Die Amidoverbindung ist in kalter Salzsäure fast vollständig unlöslich und scheidet sich bei einer gewissen Concentration wieder krystallinisch ab. Der Farbstoff bleibt grösstentheils in Lösung.

320. Alex. Naumann: Ueber die Wärmecapacität der Gase, insbesondere des Quecksilberdampfs.

(Eingegangen am 8. August.)

Vor Kurzem haben Kundt und Warburg¹⁾ durch den Versuch die specifische Wärme des Quecksilbergases bei constantem Volum bezogen auf Luft = 1 zu 0.60 gefunden. Es entspricht diese Zahl genau der in Wärmeeinheiten angegebenen „Minimalgrenze der specifischen Wärme“ bei constantem Druck bezogen auf das von der Gewichtseinheit Luft erfüllte Volum, welche ich²⁾ vor 8 Jahren zu 0.17 bestimmte.

Meine damalige Aeusserung: „Jedenfalls wäre der experimentale Nachweis, dass diese specifische Wärme dem Quecksilber oder Cadmium zukomme, der sicherste Beweis nicht nur dafür, dass das Molekül beider Körper wirklich durch ein Atom gebildet wird, sondern auch dafür, dass die Moleküle der meisten anderen unzerlegten Körper aus zwei Atomen, und nicht aus einem Vielfachen von zwei Atomen, zusammengesetzt sind, und dass diejenigen des Phosphors und Arsens aus vier Atomen bestehen“ enthält vollständig die für die Chemie wichtigsten Folgerungen aus der nun durch die Beobachtung bestätigten specifischen Wärme des Quecksilbergases, in Uebereinstimmung mit den anderweitigen, am Ende dieser Mittheilung kurz zusammengefassten, dortigen Ergebnissen bezüglich der Wärmecapacität der Gase.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 945.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 1867, 142. 282; Jahresber. f. Chemie 1867, 68.

Wenn nun nach Kundt und Warburg für zwei- und mehratomige Gase „zur Zeit ein ungelöster Widerspruch zwischen der Erfahrung und der Theorie in ihrer jetzigen Form besteht“, so glaube ich in der erwähnten Abhandlung bereits dargelegt zu haben, woran die gemeinten, theilweise seitdem erst weiter ausgebildeten Theorien kranken. Die Entwicklungen von Clausius, Boltzmann u. A. bezüglich der Wärmecapacität der Gase nehmen keine oder nicht genügende Rücksicht auf die Abhängigkeit der Wärmecapacität einer in Form beliebiger Verbindungen gegebenen Anzahl von Elementatomen von der Anzahl von Molekülen, zu welchen diese Atome gruppiert sind.

Dagegen habe ich¹⁾ aus von Clausius²⁾ erwiesenen Beziehungen zwischen der lebendigen Kraft der fortschreitenden Moleküle und der gesammten in einem Gase vorhandenen lebendigen Kraft und den von Regnault³⁾ ausgeführten Versuchen über specifische Wärme der Gase den Satz abgeleitet, dass von den 3 Antheilen der specifischen Wärme gleicher Volume bei constantem Druck die Ausdehnungswärme zur Molekularbewegungswärme in dem constanten, für alle vollkommenen Gase gleichen Verhältniss von 2:3 stehe, dass ferner die Atombewegungswärme der Zahl n der im Molekül enthaltenen Atome proportional sei und zugleich zur Molekularbewegungswärme und Ausdehnungswärme in dem Verhältniss von $n:3:2$ stehe. Da für den Druck von einer Atmosphäre die Ausdehnungswärme nahezu 0.068 Wärmeeinheiten beträgt, so hat man

$$\begin{array}{rcl} \text{Ausdehnungswärme} & = & 2 \cdot 0.034 \text{ Wärmeeinheiten,} \\ \text{Molekularbewegungswärme} & = & 3 \cdot 0.034 \text{ -} \\ \text{Atombewegungswärme} & = & n \cdot 0.034 \text{ -} \end{array}$$

$$\text{Specifische Wärme } \gamma^1 = (n + 5) 0.034 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Mit den hiernach berechneten theoretischen Werthen stehen die Beobachtungen von Regnault, wie ich a. u. O. durch eine vergleichende Zusammenstellung gezeigt habe, in guter und der jetzt bezüglich des Quecksilbergases vorliegende Versuchswerth von Kundt und Warburg in vollkommenster Uebereinstimmung.

Giessen, 5. August 1875.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1867, 142. 266 bis 288.

²⁾ Pogg. Ann. 1857, 100. 379.

³⁾ Mémoires de l'académie, t. XXVI.

321. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

(Eingegangen am 8. August.)

Ueber die drei isomeren Amidosulfobenzolsäuren und einige Derivate derselben habe ich S. 454 dieser Berichte einige Mittheilungen gemacht. Dort wurde schon erwähnt, dass diese Untersuchungen fortgesetzt würden, und hier sollen die Resultate des Sommersemesters auszugsweise veröffentlicht werden. Ich hätte gewünscht, noch einige Zeit damit warten zu können, um vorher einige Versuche wiederholen und andere zu Ende bringen zu können, aber da mit denselben und verwandten Gegenständen augenblicklich mehrere Chemiker beschäftigt sind, halte ich es für geboten, mit der Veröffentlichung nicht länger zu zögern.

Zur Ermittlung der relativen Stellung der Seitenketten in den 3 Amidosulfobenzolsäuren hatte ich früher die aus ihnen dargestellten Bromsulfobenzolsäuren mit Kalihydrat geschmolzen, aber kein zum beabsichtigten Zwecke brauchbares Resultat erhalten, denn alle lieferten Resorcin. Ich habe jetzt mit mehr Erfolg versucht, die Frage durch Darstellung von Dicarbonsäuren aus den Bromsulfobenzolsäuren zu beantworten.

1. β -Amidosulfobenzolsäure (Sulfanilsäure). Die aus β -Amidosulfobenzolsäure, sowie auch die damit identische aus Brombenzol und Schwefelsäure dargestellte Bromsulfobenzolsäure geben bei Destillation ihres Kaliumsalzes mit trockenem Blutlaugensalz ein Dicyanbenzol, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist in schönen, glänzenden, bei 215° schmelzenden Nadeln anschiesst. Mit Salzsäure auf 150° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, wird es glatt in Ammoniak und Terephtalsäure zersetzt. Letztere wurde in so grossen Mengen gewonnen, dass Salze und Aether aus ihr dargestellt werden konnten.

2. α -Amidosulfobenzolsäure. Die aus der α -Amidosulfobenzolsäure erhaltene Bromsulfobenzolsäure lieferte bei gleicher Behandlung ein Dicyanbenzol das in kleinen, zu Warzen vereinigten Nadeln krystallisirte und bei 147° — 148° schmolz. Es lieferte beim Erhitzen mit Salzsäure Isophtalsäure.

3. γ -Amidosulfobenzolsäure. Um denselben Versuch mit der von der γ -Amidosulfobenzolsäure sich ableitenden Bromsulfobenzolsäure auszuführen, fehlte mir das Material; es ist aber wohl nicht zu bezweifeln, dass, wenn überhaupt die Zersetzung wie bei den Isomeren erfolgt, Phtalsäure entstehen wird.

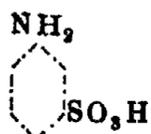
Ich lasse es noch unentschieden, ob wirklich nur ein einziges Dicyanid bei der Destillation der Bromsulfobenzolsäuren mit Blutlaugensalz entsteht, oder isomere in geringer Menge auftreten. Beim

Umkristallisiren der Dicyanide aus Weingeist nämlich blieben ölförmige Mutterlaugen, aus welchen sich bei längerem Stehen noch einige Krystalle absetzten, die einen andern Schmelzpunkt als das Hauptprodukt besaßen, zu genauerer Untersuchung jedoch nicht hinreichten.

Für die 3 Amidosulfobenzolsäuren kann man demnach mit grosser Wahrscheinlichkeit die folgenden Structurformeln aufstellen.



γ -Amidosulfobenzolsäure.



α -Amidosulfobenzolsäure.



β -Amidosulfobenzolsäure
(Sulfanilsäure).

Nölting, welcher die Güte hatte mir seine Dissertation zu übersenden, spricht sich in demselben Sinne aus.

Derivate der Paramidosulfobenzolsäure.

Wie schon Schmitt beobachtete, entsteht aus Sulfanilsäure bei Einwirkung von Brom eine Dibromsulfanilsäure, welche leicht auf bekannte Weise durch Ersetzung des NH_2 durch H in eine Dibromsulfobenzolsäure übergeführt werden kann. Diese Dibromsulfobenzolsäure hat Lenz untersucht.

Dibromsulfobenzolsäure, $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right.$. In Wasser und Weingeist leicht lösliche, krystallinische Masse. Die Salze krystallisiren gut und sind zum Theil schwer löslich in Wasser.

Ammoniumsalz, $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_3\text{NH}_4 \end{array} \right.$ Wasserfrei.

Kaliumsalz, $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_3\text{K} \end{array} \right.$ Wasserfrei.

Bariumsalz, $\left[\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right. \right]_2 \text{Ba}$, $3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Calciumsalz, $\left[\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right. \right]_2 \text{Ca}$, $3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

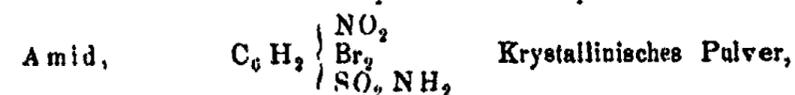
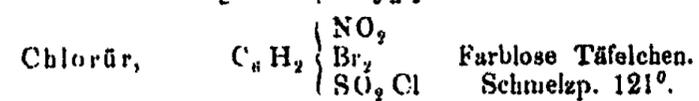
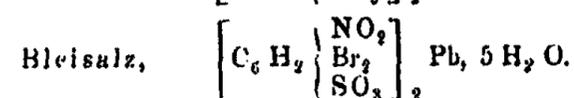
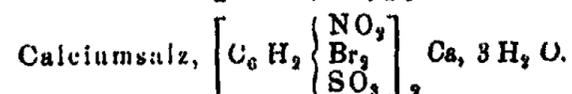
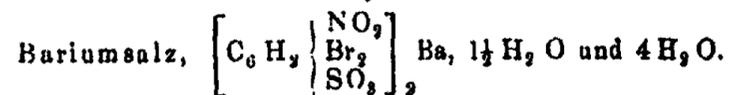
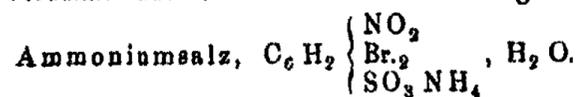
Bleisalz, $\left[\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right. \right]_2 \text{Pb}$, $1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Chlorür, $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{array} \right.$ Grosse, gut ausgebildete Krystalle. Schmelzpunkt $57^\circ.5$.

Amid, $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_2\text{NH}_2 \end{array} \right.$ Blendend weisse Nadeln. Schmelzp. $201^\circ.5$.

Nitrodibromsulfobenzolsäure, $\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{Br}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right.$, $x \text{H}_2\text{O}$.

Aus der vorigen Säure mit Salpetersäure erhalten. Farblose, sechseckige Tafeln, leicht löslich in Wasser, über Schwefelsäure verwitternd. Die concentrirte Lösung giebt mit Kalium- und Bariumsalzen, die verdünnte auch mit Bleisalzen Niederschläge.

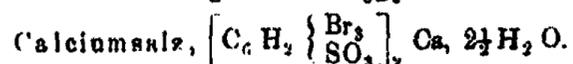
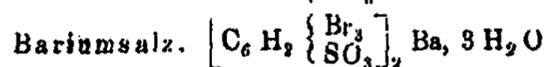
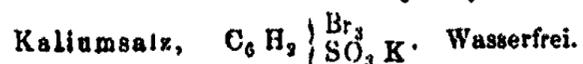
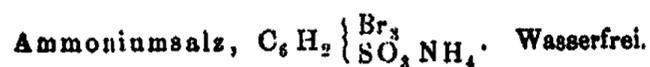


bei 300° sich schwärzend, ohne zu schmelzen.



hergehender Säure mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Leicht lösliche, mikroskopische Blättchen. mit Barium und Blei schwer lösliche Salze bildend. Die weingeistige Lösung scheidet beim Einleiten salpetriger Säure die Diazoverbindung in langen Nadeln aus.

Tribromsulfobenzolsäure, $C_6 H_2 \left\{ \begin{array}{l} Br_3 \\ SO_3 H \end{array} \right.$. Aus der Diazoverbindung der Dibromsulfanilsäure mit Bromwasserstoffsäure dargestellt. Leicht lösliche, krystallinische Masse. Die meisten Salze sind schwer löslich.



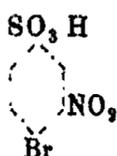
- Bleisalz, $\left[C_6 H_5 \left\{ \begin{array}{l} Br_3 \\ SO_3 \end{array} \right\} \right]_2 Pb, 3\frac{1}{2} H_2 O.$
- Chlorür, $C_6 H_5 \left\{ \begin{array}{l} Br_3 \\ SO_3 Cl \end{array} \right\}$. Es wurden gelbe, krystallische Massen mit dem Schmelzpunkt 125° und farblose Nadeln mit dem Schmelzpunkt 195° beobachtet.
- Amid, $C_6 H_5 \left\{ \begin{array}{l} Br_3 \\ SO_3 NH_2 \end{array} \right\}$. Weisses Pulver, unter dem Mikroskop krystallinische Körner. Schmelzpunkt 210° .
- Nitrotribromsulfobenzolsäure, $C_6 H \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_3 \\ SO_3 H \end{array} \right\}$. Aus voriger Säure mit Salpetersäure dargestellt. Leicht lösliche Blättchen.
- Ammoniumsalz, $C_6 H \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_3 \\ SO_3 NH_4 \end{array} \right\}, H_2 O.$
- Kaliumsalz, $C_6 H \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_3 \\ SO_3 K \end{array} \right\}, H_2 O.$
- Bariumsalz, $\left[C_6 H \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_3 \\ SO_3 \end{array} \right\} \right]_2 Ba, 4 H_2 O.$
- Calciumsalz, $\left[C_6 H \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_3 \\ SO_3 \end{array} \right\} \right]_2 Ca, 3 H_2 O.$
- Bleisalz, $\left[C_6 H \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_3 \\ SO_3 \end{array} \right\} \right]_2 Pb, x H_2 O.$
- Chlorür, $C_6 H \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_3 \\ SO_3 Cl \end{array} \right\}$. Mikroskopische Krystalldrüsen. Schmelzpunkt 116° .
- Amid, $C_6 H \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_3 \\ SO_3 NH_2 \end{array} \right\}$ Krystallpulver. Schmelzpunkt 202° .

Amidotribromsulfobenzolsäure, welche aus der vorigen mit Zinn und Salzsäure erhalten wird, krystallisiert in leicht löslichen, feinen Nadeln und giebt mit Chlorbarium einen Niederschlag. Die Diazoverbindung dieser Säure setzt sich aus Weingeist in farblosen Nadeln ab.

Die von Goslich (diese Berichte S. 352) unternommene Untersuchung der Bromsulfobenzolsäure hat derselbe weiter fortgesetzt. Dass die aus Brombenzol und Schwefelsäure dargestellte Bromsulfobenzolsäure identisch ist mit der aus Sulfanilsäure gewonnenen, ist durch eine sehr mühsame Untersuchung zweifellos festgestellt, und

habe ich hierüber schon (diese Berichte S. 729) kurz berichtet. Auch die aus Sulfanilsäure durch Ersetzung von NH_2 durch Cl entstehende Chlorsulfobenzolsäure ist von ihm untersucht. Sie fällt zusammen mit der von Otto und Glutz aus Chlorbenzol und Schwefelsäure gewonnenen Säure, und will ich hier nur erwähnen, dass der Schmelzpunkt des Chlorürs nicht, wie Otto und neuerdings auch Nölting angeben, bei $50-51^\circ$, sondern bei 55° liegt.

Die Nitrobromsulfobenzolsäure aus der Parabromsulfobenzolsäure mit Salpetersäure erhalten (diese Ber. S. 352) giebt beim Kochen mit Kalilauge eine Nitrosulfophenolsäure, an deren Uebereinstimmung mit der von Kolbe und Gaube und von Kekulé dargestellten nach den vorliegenden Untersuchungen kaum zu zweifeln ist. Kekulé behandelte Orthonitrophenol mit Schwefelsäure, Kolbe und Gaube nitrirten Parasulfophenolsäure und Goslich ersetzte in der Nitrobromsulfobenzolsäure, deren Structur



ist, das Brom durch HO . Alle drei Bildungsweisen führen zu derselben Stellung der Seitenketten.

Endlich hat Goslich die Darstellung der Dibromsulfobenzolsäure aus seiner Amidobromsulfobenzolsäure (diese Berichte S. 353) unternommen. Diese Untersuchung ist wegen besonderen Schwierigkeiten (äusserst leichter Zersetzbarkeit der Diazoverbindung) noch nicht so weit gediehen, dass ich jetzt schon darüber berichten könnte.

Derivate der Metamidossulfobenzolsäure (α -Amidossulfobenzolsäure).

Bei der Einwirkung des Broms auf diese Säure erhielt Berndsen (diese Ber. S. 455) je nach der Menge des angewandten Broms eine Dibrom- und Tribromamidossulfobenzolsäure. Ich kann noch hinzufügen, dass wenn ein grosser Ueberschuss von Brom zu der heissen wässrigen Lösung der Metamidossulfobenzolsäure gesetzt wird, sich gelbe, in Weingeist und Benzol lösliche Krystallblättchen abscheiden, welche im Aussehen die grösste Ähnlichkeit mit Bromanil besitzen, und auch gegen schweflige Säure und Kalilauge dasselbe Verhalten zeigen. Aber der Bromgehalt wurde constant ca. 5 pCt. zu hoch gefunden, und deshalb schiebe ich alle Angaben über diesen Körper auf, bis er näher untersucht worden ist.

Aus der Dibrom- und Tribromamidossulfobenzolsäure wurden mit salpetriger Säure und Erhitzen der Diazoverbindung mit Alkohol die Dibrom- und Tribromsulfobenzolsäure dargestellt. Von der letzteren

ist bis jetzt erst das Bariumsalz in grösserer Menge gewonnen, die erstere dagegen schon von *Mundelius* untersucht.

Die Dibromamidosulfobenzolsäure lässt sich wegen ihrer geringen Löslichkeit nur schwierig in die Diazoverbindung überführen; die daraus mit absolutem Alkohol dargestellte

Dibromsulfobenzolsäure ist syrupförmig.

Bariumsalz, $\left[\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2 \text{Ba}$, $2\text{H}_2\text{O}$ und $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Calciumsalz, $\left[\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2 \text{Ca}$, $2\text{H}_2\text{O}$ und $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Chlorür, $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\} \text{Cl}$. Grosse durchsichtige Säulen.
Schmelzp. 84° .

Amid, $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\} \text{NH}_2$. Feine, weisse Nadeln.
Schmelzp. $188-189^\circ$.

Da die Dibromamidosulfobenzolsäure in Bromwasserstoffsäure weit leichter löslich ist, als in reinem Wasser, wurde die Lösung in dieser Säure mit salpetriger Säure behandelt. Aus der Diazoverbindung resultirte aber bei Zersetzung mit Weingeist jetzt

Tribromsulfobenzolsäure als krystallische Masse.

Ammoniumsalz, $\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \text{NH}_4$, H_2O .

Kaliumsalz, $\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \text{K}$, H_2O .

Bariumsalz, $\left[\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2 \text{Ba}$, $4\text{H}_2\text{O}$. (?)

Calciumsalz, $\left[\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2 \text{Ca}$, $7\text{H}_2\text{O}$.

Bleisalz, $\left[\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_3 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2 \text{Pb}$, $9\text{H}_2\text{O}$.

Chlorür, $\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_3 \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\} \text{Cl}$. Grosse, gut ausgebildete Tafeln
Schmelzp. 56° .

Amid, $\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_3 \\ \text{SO}_2 \end{array} \right\} \text{NH}_2$ Pulver, bei 260° noch
nicht schmelzend.

Hr. *Kieselinsky* hat die von der Metamididosulfobenzolsäure sich ableitende Metachlorsulfobenzolsäure untersucht.

$\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \text{H}$ Zerfliessliche Blätter.

Kaliumsalz, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \text{K}$ Wasserfrei,

Bariumsalz, $\left[\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2 \text{Ba}$, $2\text{H}_2\text{O}$.

Calciumsalz,	$\left[\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2 \text{Ca}$.	Wasserfrei.
Kupfersalz,	$\left[\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \right]_2 \text{Cu}$,	5 H ₂ O.
Bleisalz,		zerfliesslich.
Silbersalz,	$\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \text{Ag}$.	Wasserfrei.
Chlorür,	$\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \text{Cl}$.	Öelförmig.
Amid,	$\text{C}_6 \text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \text{NH}_2$.	Grosse Tafeln. Schmelzpunkt 148°.

Derselbe ist noch mit der Untersuchung der Amidobromsulfo-
benzolsäure und Nitrosulfo-phenolsäure beschäftigt, welche aus der
nitrierten Metabromsulfo-phenolsäure (diese Berichte S. 456) entstehen.

Derivate der Orthoamidofenylsulfonsäure
(γ -Amidofenylsulfonsäure).

Diese Säure lässt sich nur mit grossem Zeitverlust in grösserer
Menge gewinnen, und in diesem Semester konnte nicht viel mehr
geschehen, als die zur Untersuchung nothwendige Quantität (einige
100 Grm.) darzustellen. Ich habe nur einen Versuch gemacht, näm-
lich die Orthochlorsulfonbenzolsäure aus ihr darzustellen, deren
Chlorür ölförmig (?) ist und deren Amid mit dem Schmelzpunkt 182°.
aus Wasser in Nadeln, aus Weingeist in kleinen Tafeln krystallisirt.

Die drei isomeren Chlorsulfonbenzolsäuren sind mithin durch ihre
Amide bestimmt charakterisirt:

- Amid der Orthochlorsulfonbenzolsäure, Nadeln und kleine
Tafeln; Schmelzp. 182°.
Amid der Metachlorsulfonbenzolsäure, grosse Tafeln;
Schmelzp. 148°.
- Amid der Parachlorsulfonbenzolsäure, Prismen;
Schmelzp. 143°

Zu den von mir beabsichtigten Arbeiten gehört eine Untersuchung
der isomeren Dibromsulfo-phenolsäuren. Im Vorhergehenden
sind schon Mittheilungen über einige Glieder dieser Gruppe gemacht,
vor Allem erschien es mir aber nöthig, die schon bekannte aus Para-
dibrombenzol und Schwefelsäure entstehende eingehender zu unter-
suchen, welches von Mundelius und Borns geschehen ist.

Dibromsulfo-phenolsäure, $\text{C}_6 \text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{SO}_3 \end{array} \right\} \text{H}$, 2 H₂ O. Aus
dem reinen Chlorür durch Erhitzen mit Wasser auf 120° gewonnen.

Schöne, farblose Nadeln. Die wasserhaltige Säure schmilzt gegen 100°, die wasserfreie bei 128°.

Ammoniumsalz, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_3 NH_4 \end{array} \right.$ Wasserfrei.

Kaliumsalz, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_3 K \end{array} \right.$, H_2O .

Bariumsalz, $\left[C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2$ Ba, H_2O .

Calciumsalz, $\left[C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2$ Ca, $10H_2O$.

Bleisalz, $\left[C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2$ Pb, $3H_2O$.

Chlorür, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_2 Cl \end{array} \right.$ Gut ausgebildete Tafeln.
Schmelzp. 70°.5.

Amid. $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ SO_2 NH_2 \end{array} \right.$ Kleine, seidglänzende Nadeln. Schmelzp. 192°.

Aus dieser Säure wurde dargestellt die

Nitrodibromsulfobenzolsäure, $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_3 H \end{array} \right.$, H_2O .

Sehr leicht lösliche Säulen.

Ammoniumsalz, $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_3 NH_4 \end{array} \right.$, $3H_2O$.

Kaliumsalz, $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_3 K \end{array} \right.$, $3H_2O$.

Bleisalz, $\left[C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2$ Pb, $1\frac{1}{2}H_2O$.

Chlorür, $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ Br_2 \\ SO_2 Cl \end{array} \right.$ Erstarrte bei 0°.

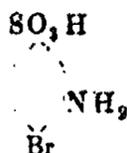
Das Amid konnte noch nicht rein erhalten werden.

Zur Gewinnung einer Dibromsulfobenzolsäure, in welcher die Stellung der beiden Atome Brom zu einander bekannt ist, hat Borns durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Metabromacetanilid eine

Bromamidosulfobenzolsäure, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br \\ NH_2 \\ SO_3 H \end{array} \right.$, dargestellt,
die aus heissem Wasser in schönen, weissen Nadeln krystallisirt, und deren

Bariumsalz, $\left[\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{Br} \\ \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3 \end{cases} \right]_2 \text{Ba}, \text{H}_2\text{O}$, in perlmutterglänzenden Blättchen anschießt. Mehr ist über diese Säure noch nicht zu berichten.

Von den Dibromsulfobenzolnaren ist erst von einer einzigen, der von Goslich aus



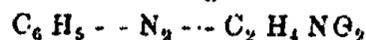
erhaltenen. die Stellung aller Seitenketten bekannt, aber die Untersuchung gerade dieser Säure ist noch wenig vorgeschritten. Ferner steht die Stellung der beiden Bromatome in der aus Parabrombenzol und Schwefelsäure sich bildenden fest. Von den übrigen läßt sich wenigstens angeben, welche Stellen im Benzolkern von den beiden Atomen Brom nicht besetzt sein können.

Von der Lückenhaftigkeit der vorstehenden Mittheilung ist wohl Keiner mehr überzeugt, als ich selbst, und nur der Wunsch, das von mir schon so weit erforschte Gebiet noch einige Zeit ungestört weiter bearbeiten zu können, hat mich zu dieser Veröffentlichung veranlaßt.
Greifswald, 8. August 1875.

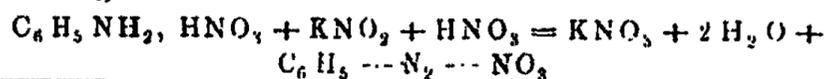
322. Victor Meyer und G. Ambühl: Zur Kenntniss der gemischten Azoverbindungen.

(Eingangen am 8. August.)

Die vor Kurzem¹⁾ von uns aus einem Diazobenzolsalz und Natriumnitroäthan erhaltene Verbindung:



läßt sich sehr leicht und in grosser Menge erhalten, ohne dass es nöthig ist, das Diazobenzolsalz oder das Natriumnitroäthan rein darzustellen. Zur Bereitung derselben löst man Anilin in genau 2 Aequivalenten Salpetersäure, und fügt zu der stark verdünnten Lösung allmählig unter Schütteln und Abkühlung mit Wasser 1 Aequivalent Kaliumnitrit in wässriger Lösung hinzu. Man erhält so nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte VII, S. 761.

eine nur mit Kaliumnitrat vermengte Lösung von salpetersaurem Diazobenzol¹⁾, welche, zu einer frisch bereiteten Lösung von Nitroäthan in ein Aequivalent wässrigem Kali allmählig gegossen, so lange als noch ein Niederschlag entsteht, sogleich die neue Verbindung abscheidet.

Diese erhält man, je nach der Concentration der angewandten Lösungen, entweder als rasch erstarrendes Oel oder direct in gelben Flocken, die durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in schön goldglänzende, dem Chloranil äusserst ähnliche Blätter übergehen. Die Substanz färbt Seide rein und intensiv goldgelb; in nicht ganz reinem Zustande ist sie nicht haltbar, indem die Krystalle nach Wochen plötzlich unter Entwicklung rother Dämpfe verharzen.

Die Analyse der aus Alkohol krystallisirten Substanz ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
N	23.46	23.43
C	53.63	54.17
H	5.03	5.50
O	17.88	—

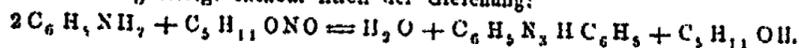
Wie schon mitgetheilt, ist die Substanz eine wohlcharakterisirte Säure, merkwürdigerweise aber scheinbar eine zweibasische, wie die Untersuchung der Salze zeigt.

Für die Analyse wurden die Salze über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Das Kaliumsalz, $C_8H_7N_3O_2K_2 + 4H_2O$ erhält man durch Verreiben der Substanz mit alkoholischem Kali und Auswaschen der entstandenen orangefarbenen Krystallmasse mit Alkohol und dann mit Aether:

¹⁾ Die umständliche, bisher übliche Darstellungsweise der Diazoverbindungen durch Einleiten von salpetriger Säure in die mit Eis gekühlte Lösung des betreffenden Nitrats und Füllen mit Alkohol und Aether kann so fast in allen Reactionen, welche man mit Diazokörpern vornimmt, umgangen werden. Die wie oben angegeben bereitete, beliebig verdünnt oder concentrirt herstellbare Lösung zeigt alle Reactionen der Diazobenzollösungen, die Anwesenheit von KNO_3 ist ganz unschädlich. Mit HJ giebt sie Jodbenzol, mit Wasser gekocht Phenol, mit Brom Diazobenzolperbromid etc. Für die Umwandlung der Aniline in Phenole ist obige Methode äusserst bequem, man löst dann besser das Amin in 2 Aequivalenten verdünnter Schwefelsäure (um die Bildung von Nitrokörpern unmöglich zu machen), fügt genau 1 Mol. wässriges Kaliumnitrit allmählig hinzu und kocht die stark verdünnte Flüssigkeit auf; das entsprechende Phenol wird so leicht rein erhalten.

Auch das Diazoamidobenzol lässt sich nach einem ähnlichen Verfahren sehr leicht rein darstellen. Man löst Anilin (2 Mol.) in seinem mehrfachen Volumen Aether, fügt genau 1 Mol. Amylnitrit hinzu und lässt in offenen Schalen über Schwefelsäure verdunsten. Ohne die geringste Harzbildung erhält man schöne, harte, goldgelbe, durchsichtige Krystalle von Diazoamidobenzol, die nur noch abgepresst zu werden brauchen, um den gebildeten Amylalkohol völlig zu entfernen. Ihre Entstehung erfolgt offenbar nach der Gleichung:



	Berechnet.	Gefunden.		
C	29.4	29.2	29.3	
H	4.6	4.37	4.48	
K	23.8	23.8	23.4	23.5 23.88 24.

Die Anwesenheit von so viel Krystallwasser ist nach der Darstellungsweise sehr auffallend, findet aber eine Analogie in den in ähnlicher Weise bereiteten Salzen des Nitrosophenols¹⁾. Das Wasser kann nicht direct bestimmt werden, da das Salz schon unmittelbar über 100° sich unter Verbreitung von Isocyanürgeruch zersetzt.

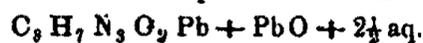
Das Natriumsalz $C_8H_7N_3O_2Na_2 + 7H_2O$ wird wie das Kalisalz erhalten und bildet, wie dieses orangefarbene Blättchen.

	Berechnet.	Gefunden.	
Na	13.18	12.95	12.8

Das Zinksalz $C_8H_7N_3O_2Zn + 3H_2O$ wird als chromgelber Niederschlag durch Fällung der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Zinkchlorid erhalten.

	Berechnet.	Gefunden.		
Zn	22.01	22.2	22.2	22.2

Das Bleisalz wird bald als braungelber, bald als ziegelrother Niederschlag erhalten; wahrscheinlich entstehen verschiedene basische Salze. Das ziegelrothe Salz entspricht der Formel:

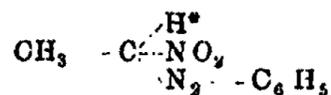


	Berechnet.	Gefunden.	
Pb	63.5	63.5	63.8

Das Silbersalz, ein rothbrauner Niederschlag, zersetzt sich sehr leicht unter Schwärzung und konnte nicht analysirt werden.

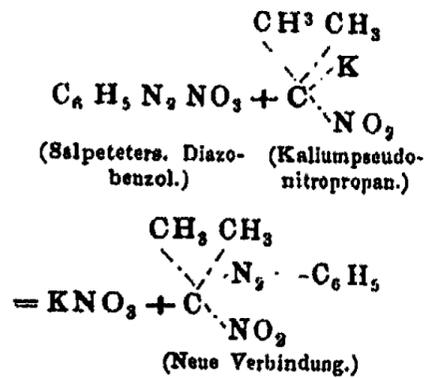
Alle Salze scheiden auf Zusatz von Salzsäure die Säure unverändert ab.

Die Thatsache, dass das Nitroäthylazophenyl eine zweibasische Säure ist, ist höchst auffallend, denn die Formel:



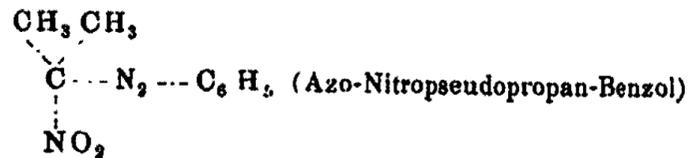
deutet nur auf ein durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom. Um nun zu prüfen, ob dieses (mit einem * bezeichnete) H-Atom allein die Ursache der sauren Eigenschaften sei, schien die Untersuchung der entsprechenden Isopropylverbindung das geeignete Mittel; es war nämlich dann nach der Gleichung:

¹⁾ ter Meer, diese Berichte VIII, S. 628.



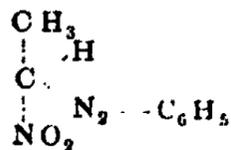
ein indifferenten, keine sauren Eigenschaften zeigender Körper zu erwarten.

Der Versuch bestätigte diese Erwartung. Wässriges salpetersaures Diazobenzol, zu einer frischbereiteten Lösung von Pseudonitropropan in ein Aequivalent Kalilauge gegossen, scheidet unter ganz denselben Erscheinungen, wie sie bei dem Versuche in der Aethylreihe beobachtet wurden, ein gelbes Oel ab, das aber nicht wie die Aethanverbindung erstarrt, sondern flüssig bleibt. Da das Oel weder für sich noch auch mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig ist, wurde von der Analyse abgesehen, doch muss ihm nach seiner Entstehungsweise höchst wahrscheinlich die Formel

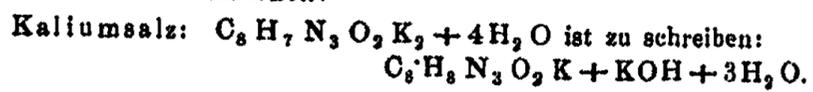


zuerkannt werden. Dieser Körper bildet ein in Wasser untersinkendes, goldgelbes, durchsichtiges Oel, das sich von seinem niedern Homologen dadurch unterscheidet, dass es in Alkalien vollkommen unlöslich ist.

Das Ergebniss dieses Versuchs bestätigt also die von vorn herein höchst wahrscheinliche Ansicht, dass die Verbindung



nur ein durch Metall vertretbares Wasserstoffatom enthält, und alle oben beschriebenen, zwei Metallatome enthaltenden Salze müssen demnach als basische aufgefasst werden. Man kann sie dann durch folgende Formeln ausdrücken:



Natriumsalz: $C_8H_7N_3O_2Na + 7H_2O$ ist zu schreiben:
 $C_8H_8N_3O_2Na + NaOH + 6H_2O$.

Zinksalz: $C_8H_7N_3O_2Zn + 3H_2O$ ist zu schreiben:
 $C_8H_8N_3O_2 - Zn - -OH + 2H_2O$.

Bleisalz: $C_8H_7N_3O_2Pb + PbO + 2\frac{1}{2}H_2O$ ist zu schreiben:
 $C_8H_8N_3O_2 - -Pb - OH + PbO + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Alkalisalze mit geringeren Metallmengen konnten trotz der auf's Mannigfachste abgeänderten Versuchsbedingungen nicht erhalten werden.

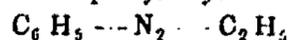
Die Umsetzungen des Azonitroäthylphenyls haben wir noch nicht eingehend untersucht. Zinn und Salzsäure giebt leicht ein Reductionsprodukt, aber da wir bald fanden, dass Salzsäure selbst schon auf den Körper einwirkt und Zinn und Salzsäure demnach ein Gemisch der Reactionsprodukte von Salzsäure und von nascirendem Wasserstoff geben muss, so haben wir vorläufig die Einwirkung von Salzsäure allein zu untersuchen begonnen. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure entwickelt die Verbindung ca. $\frac{1}{3}$ ihres Stickstoffgehaltes als Stickgas und liefert eine farblose Base. Das salzsaure Salz derselben, welches in Wasser und Weingeist ausnehmend löslich ist und sehr charakteristische Reactionen zeigt, neigt zur Verharzung und kann nur bei vorsichtigem Arbeiten rein erhalten werden. Die Analysen deuten auf die Formel

	$C_6H_{10}N_2O_2Cl_2$	
	Berechnet.	Gefunden.
Cl	33.34	33.70
C	33.80	34.10
H	4.7	5.01

Wir geben die Formel indessen noch mit Vorbehalt. Neben der Base scheint Essigsäure zu entstehen. Brom giebt mit Azonitroäthylphenyl eine schöne krystallisirte Verbindung, welche sich äusserst leicht unter Bildung von gebromtem Benzol zersetzt.

Die Untersuchung dieser Verbindungen wird fortgesetzt.

Die Darstellung von Azophenyläthyl



aus Diazobenzolbromid und Zinkäthyl hat uns noch nicht gelingen wollen, da leicht Reactionen in ganz anderer Richtung eintreten.

Wir hoffen, dass es möglich sein wird, Azokörper aus Aminen und Dichloräthylamin¹⁾, $N \begin{smallmatrix} Cl_2 \\ | \\ C_2H_5 \end{smallmatrix}$, zu erhalten, welches mit Aethyl-

¹⁾ Gegenüber der von Wurtz angenommenen Formel $N \begin{smallmatrix} Cl_2 \\ | \\ C_2H_5 \end{smallmatrix}$ hat bekanntlich Erlenmeyer (Lehrbuch der org. Chem. S. 289) die Formel $CH_3 - -OCl_2 - -NH_2$ aufgestellt, weil die Verbindung mit Alkalien allmählig in Essigsäure und Ammoniak übergeht:

amin die Verbindung $C_2H_5 \cdots N \equiv N \cdots C_2H_5$ geben sollte. Wir beabsichtigen daher das Dichloräthylamin in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen und auch die Einwirkung der Halogene auf Di- und Triäthylamin zu untersuchen.

Zürich, August 1875.

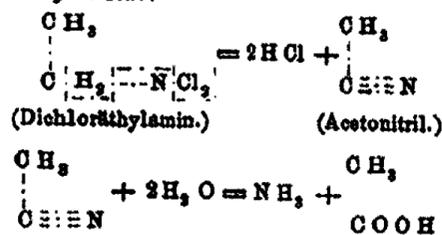
323. Paul Frieese: Zur Kenntnis der gemischten Azoverbindungen.

(Eingegangen am 8. August.)

Die Einwirkung von Natriumnitromethan auf Diazobenzolnitrat verläuft insofern etwas anders als die entsprechende Reaction in der Aethylreihe, als bei Anwendung concentrirter Lösungen vollkommene Verharzung eintritt. Sehr leicht gelingt indessen die Reindarstellung des Azonitromethylbenzols bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen. Giesst man zu 15 Gr. Natriumnitromethan, das man in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser gelöst hat, eine Auflösung der entsprechenden Menge salpetersauren Diazobenzols in ebenfalls $\frac{1}{2}$ Liter (die man sich auf die in der vorigen Abhandlung beschriebene Weise, nur unter Anwendung entsprechend verdünnter Lösungen, sehr leicht bereitet) so scheidet sich ein kirschrothes Oel in reichlicher Menge ab. Man hört mit dem Zusatz von Diazobenzolnitrat auf, sobald eine filtrirte Probe der Lösung auf weiteren Zusatz desselben nichts mehr abscheidet. Nach kurzer Zeit erstarrt das Oel zu einem compacten Niederschlage; dieser wird filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen

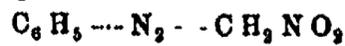


Diese s. Z. durchaus berechtigte Ansicht Erlenmeyer's erscheint heut kaum mehr zulässig, nachdem Wallach eine Reihe von Körpern, die die Gruppe $\text{C Cl}_2 \text{ NH}_2$ enthalten, kennen gelehrt und gezeigt hat, dass diese an der Luft rauchende, mit Wasser sich ähnlich wie Chlorphosphor zersetzende Verbindungen sind, während Dichloräthylamin mit Wasserdämpfen destillirbar ist. Die allmähliche Bildung von Essigsäure und Ammoniak aus Dichloräthylamin unter dem Einflusse der Alkalien scheint mir durch die Wurtz'sche Formel eben so leicht erklärbar wie durch die Erlenmeyer'sche:

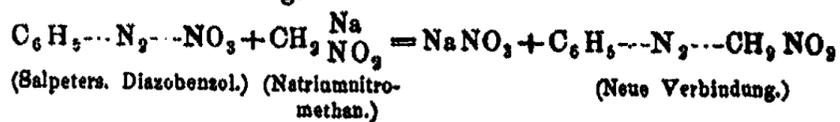


Definitiv sollte sich die Frage durch Reaction auf Zinkäthyl entscheiden lassen.

und entweder direct oder nachdem er einmal in verdünnter Kalilauge gelöst und mit Schwefelsäure wieder ausgefällt ist, aus siedendem Alkohol unkrySTALLISIRT. Die Verbindung ist alsdann chemisch rein. Nach ihrer Entstehungsweise, welche zu der Formel



führt, kann man sie als Azonitromethylphenyl bezeichnen. Sie bildet sich nach der Gleichung:



Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
N	25.44	25.15
C	50.91	51.43
H	4.24	4.59
O	19.41	—

Das Azonitromethylphenyl krystallisirt aus Alkohol in kirchrothen, feinen, verfilzten Nadeln, welche einen prächtigen Atlasglanz besitzen.

Aus Schwefelkohlenstoff erhält man es beim Verdunsten in grösseren, innig verwachsenen Prismen, die an Farbe und Glanz der krystallisirten Chromsäure gleichen; in dieser Form darf es zu den schönsten Körpern der organischen Chemie gezählt werden.

Die Verbindung schmilzt bei 153° unter Zersetzung und Gasentwicklung, stärker erhitzt vorpufft sie unter Verbreitung eines gelben Rauches. In Wasser unlöslich, wird sie von Alkohol (besonders heissem), von Benzol, Aether, Petroleum, Schwefelkohlenstoff etc. leicht aufgenommen.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure; die Substanz löst sich darin mit höchst intensiver, gesättigt blauvioletter Farbe, so dass man mit einem kaum wägbaren Stäubchen sehr grosse Mengen Schwefelsäure prachtvoll tiefviolett färben kann; aus der Schwefelsäurelösung fällt Wasser die Substanz wieder in rothen Flocken. Diese Reaction erinnert in Bezug auf Schönheit und Empfindlichkeit sehr an die Liebermann'sche Chrysochinon-Reaction¹⁾.

Im chemischen Verhalten gleicht die Substanz der Aethanverbin-

¹⁾ Auch die Aethanverbindung zeigt mit concentrirter Schwefelsäure ein sehr charakteristisches Verhalten; während etwas grössere Mengen davon sich in Schwefelsäure mit nicht sehr reiner, rothvioletter Farbe lösen, erhält man beim Einstreuen einer Spur der Verbindung in viel concentrirte Schwefelsäure eine schöne, tief roth gefärbte Lösung, deren Farbe aber bald schmutzig wird. V. M.

dung, doch ist sie beständiger. Von rauchender Salzsäure wird sie erst beim andauernden Kochen angegriffen und in eine Verbindung verwandelt, die durch Abdampfen und Umkrystallisiren des Rückstandes in langen weissen, seidenglänzenden Spiessen erhalten wird.

Ich beabsichtige diese Untersuchung fortzusetzen und füge nur noch an, dass die Diazoderivate des Ortho- und Paratoluidins mit Natriumnitromethan ebenfalls kirschrothe Verbindungen geben, die der eben beschriebenen sehr ähnlich sind, aber nicht ganz so leicht wie diese rein erhalten werden.

Zürich, August 1875.

Laboratorium von Prof. V. Meyer.

324. Edmund ter Meer: Ueber Dinitroverbindungen der Fettreihe.

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 8. August.)

Dinitroäthan.

Grössere Quantitäten des von mir beschriebenen Dinitroäthans¹⁾ erhielt ich auf folgende Weise.

21 Gramm Monobromnitroäthan, gelöst in der doppelten Quantität Alkohol, wurden nach dem Vermischen mit einer Lösung von 12 Gramm Kaliumnitrit in 12 Gramm Wasser allmählig unter Köhlen mit 46 Gramm alkoholischem Kali (Verhältniss 5:1) versetzt. Ohne erhebliche Erwärmung scheiden sich die gelben Krystalle des Dinitroäthan-kalium nebst Bromkalium ab. Dieselben werden nach 1- bis 2stündigem Stehen abfiltrirt, gut ausgewaschen mit Alkohol und Aether und hernach von der Hauptmenge Bromkalium durch kaltes Wasser befreit. Durch verdünnte Säure scheidet man alsdann das Dinitroäthan ab; dieser Weg zur Isolirung desselben ist sicherer als der durch Umkrystallisiren des Kaliumsalzes aus heissem Wasser, da hierbei durch Anwesenheit einer noch unbekannteren Verunreinigung zuweilen Zersetzung eintritt.

Das so gebildete Dinitroäthan ist nach dem Trocknen mit Chlorcalcium ein farbloses, stark lichtbrechendes, mit Wasser nicht mischbares Oel, von schwach alkoholischem Geruch und eigenthümlich süsseem Geschmack. Es siedet constant bei 185°—186° (corrigirt, beobachtet 180°—181°) und ist bei —17° noch flüssig. Sein spec. Gewicht beträgt bei 23°.5 1.3503 (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Das Dinitroäthan ist eine ziemlich starke Säure und

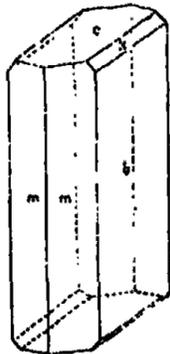
¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 798.

verdrängt, wenn auch nicht sehr leicht, Kohlensäure. Blaues Lakmuspapier wird geröthet.

Salze des Dinitroäthan.

Das Dinitroäthan bildet wohlcharakterisirte Salze. Das schon (l. c.) von mir beschriebene, durch seine Aehnlichkeit mit Kaliumpicrat auffallende Kalisalz krystallisirt nach gefälligen Mittheilungen des Herrn Arzruni in Strassburg monoklinisch.

Vorkommende Flächen: $m = \infty P$, $b = \infty P \infty$, $c = o P$, $K = P \infty$.



Krystalle von gelber Farbe, glänzend, aber bald trübe werdend; lang gezogen in der Richtung der Vertikalaxe; sehr vollkommen spaltbar nach $c = o P$.

An den beobachteten Flächen sind folgende Winkel gemessen worden:

	Gemessen.	Berechnet.
* $m : b$	$118^{\circ} 31'$	—
$m : m$	$123^{\circ} 0'$	$122^{\circ} 58'$
* $K : b$	$134^{\circ} 43'$	—
$K : c$	$135^{\circ} 23'$	$135^{\circ} 17'$
$K : K(\text{oben})$	$90^{\circ} 46'$	$90^{\circ} 34'$
* $m : c$	$208^{\circ} 11'$	—

Aus den mit * bezeichneten Werthen leitet sich das Axenverhältniss ab:

$$a : b : c = \text{Klinodiagonale} : \text{Orthodiagonale} : \text{Vertikalaxe} \\ = 0.58124 : 1 : 0.99016$$

und die Neigung der Axen a und $c = \beta = 110^{\circ} 48'$.

Der bedeutenden Trübe und vollkommenen Spaltbarkeit wegen lassen die Krystalle weder die Bestimmung der Ebene der optischen Axen, noch das Schleifen zu.

Das Dinitroäthankalium ist in kaltem Wasser schwer, leicht löslich in siedendem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Am Lichte färben sich die gelben Krystalle orange.

Durch Versetzen von Dinitroäthan mit alkoholischem Natron erhält man das Natronsalz in schönen, gelben Nadeln, die dem Kalisalz vollkommen ähnlich sind, jedoch viel löslicher in Wasser und Alkohol sind als dieses. — Auf analoge Weise bildet sich das gleich aussehende Ammoniumsalz.

Die gelbe Lösung von Dinitroäthan in der äquivalenten Menge gesättigtem Barytwasser giebt nach dem Concentriren durch successives Behandeln mit wenig Alkohol und viel Aether das Barytsalz in gelben Nadeln oder kleinen Tafeln. — Auf gleiche Weise wurde das Kalksalz erhalten.

Wässrige Lösungen von Dinitroäthankalium werden nicht durch Kalk-, Baryt-, Strontian-, Thonerde-, Eisenoxydul-, Cobaltoxydul-Salz gefällt. Eisenchlorid giebt einen rothbraunen, Bleizucker fällt einen gelben, krystallinischen, Bleiessig einen gelben, voluminösen Niederschlag. Kupfersulfat fällt Dinitroäthankalium hellblau, Quecksilberchlorid hellbraun. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen grauschwarzen, bald hell werdenden Niederschlag, der sich in farblose Krystalle umwandelt.

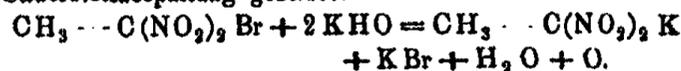
Versetzt man eine warme Lösung von Dinitroäthankalium mit einer ebenfalls warmen Lösung von Silbernitrat, so krystallisirt aus der Lösung das Dinitroäthansilber $\text{CH}_3 \text{---} \text{C}(\text{NO}_2)_2 \text{Ag}$. Die Silberbestimmung mittelst Salzsäure ergab 47.50 pCt. statt 47.58 pCt. Ag. Das Salz bildet kleine, gelbe, stark metallglänzende Blättchen, sie sind explosiv wie das Kalisalz, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Einwirkung von Brom auf Dinitroäthan.

Brom wirkt sehr leicht auf Dinitroäthan in alkalischer Lösung ein; es entsteht ein farbloses, schweres, wie die übrigen Bromnitrokörper der Fettreihe riechendes Oel. Wendet man einen Ueberschuss von Brom an, so zeigt das entstandene Produkt einen zu hohen Bromgehalt, wahrscheinlich durch Bildung von Dibromnitroäthan.

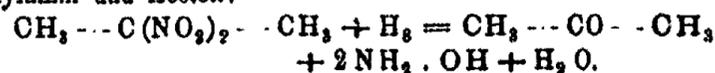
Eine gewogene Menge Dinitroäthankalium, gelöst in Wasser, wurde allmählig unter Schütteln mit der berechneten Menge Bromwasser versetzt, es entsteht ein farbloses Oel, welches von der wässrigen Lösung abgeschieden, mit Wasserdämpfen destillirt, getrocknet und analysirt wurde. Die Analyse stimmte auf Monobromdinitroäthan $\text{CH}_3 \text{---} \text{C}(\text{NO}_2)_2 \text{Br}$. Gefunden: 40.26 pCt., berechnet 40.20 pCt. Br. Dasselbe zersetzt sich beim Destilliren für sich unter Bromabspaltung, erstarrte nicht in einer Kältemischung von -17° ; es ist etwas löslich in Wasser, ist schwerer als dieses und riecht stechend und zu Thränen reizend. — Alkoholisches Kali wirkt sehr energisch ein, es entstehen sofort unter Erwärmen gelbe Krystalle, die aber nicht, wie zu erwarten, Dinitroalkoholkalium, sondern Dinitroäthan-

kalium sind, wie Eigenschaften und Analyse beweisen: K gefunden 24.57 pCt., berechnet 24.68 pCt. — Auch durch Kochen mit wässriger Kalilauge, selbst durch kohlen-saures Kali wird Dinitroäthankalium unter Sauerstoffabspaltung gebildet:



Reduction des Dinitroäthan mittelst Zinn und Salzsäure.

Hr. V. Meyer hat gezeigt, dass Körper, die an einem Kohlenstoffatom zwei Nitrogruppen enthalten, bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure nicht Diamine, sondern Hydroxylamin geben, während an Stelle der Stickstoffaffinitäten eine entsprechende Anzahl Sauerstoffaffinitäten tritt. Aus seinem Dinitropropan erhielt er so reines Hydroxylamin und Aceton:



Es war daher zu erwarten, dass bei der Reduction des Dinitroäthans, $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}(\text{NO}_2)_2$, Aldehyd und Hydroxylamin entstünden.

3 Gramm Dinitroäthan wurden mit granulirtem Zinn und sehr verdünnter Salzsäure (bei Anwendung starker Salzsäure entwickeln sich rothe Dämpfe) am aufsteigenden Kühler digerirt, bis sie gelöst waren. Nach starkem Verdünnen mit Wasser wurden etwa 1½ Liter Flüssigkeit abdestillirt. Das Destillat riecht schwach nach Aldehyd und reagirt cauer (ohne Anwesenheit von HCl). Es wurde mit Barytwasser übersättigt der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure gefällt, die Flüssigkeit nach dem Filtriren destillirt, bis das übergehende Produkt nicht mehr nach Aldehyd riecht und alsdann die rückständige Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand zeigte die Eigenschaften des Bariumacetats; er wurde in wenig Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt. Der Niederschlag ergab nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser die bekannten Krystalle des essigsauren Silbers mit allen dessen Eigenschaften. Die Analyse, bei der durch Zufall ein kleiner Verlust eintrat, ergab 63.91 pCt. Ag, berechnet 64.67. pCt.

Das nach Aldehyd riechende Destillat enthielt so wenig Aldehyd, dass derselbe nur durch seine Reactionen nachgewiesen wurde.

In die zinnhaltige Flüssigkeit wurde Schwefelwasserstoff geleitet, dann filtrirt und eingedampft; sie ergab einen beträchtlichen krystallinischen Rückstand, welcher aus einer Mischung von salzsauerm Hydroxylamin und Salmiak bestand. Derselbe zeigte die reducirenden Eigenschaften des Hydroxylamins, entwickelte mit Alkalien Ammoniakgeruch und gab ein Platindoppelsalz. — Der Rückstand wurde daher in verdünntem Alkohol gelöst, filtrirt und mit alkoholi-

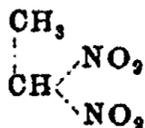
sohem Platinchlorid und Aether versetzt. Das ausgeschiedene Platindoppelsalz erwies sich als reiner Platinsalmiak; gefunden 44.55 pCt. Pt, berechnet 44.30 pCt.

Die in dem Platinsalz enthaltene Base besass Geruch und Eigenschaften des Ammoniaks und gab mit Chloroform und alkoholischem Kali absolut keinen Carbylamingeruch.

Die vom Platinsalz abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure eine schöne, durch etwas Platinchlorid rothgefärbte, anorganische Krystallmasse. Diese wurde in wenig Wasser gelöst, filtrirt, mit Alkohol versetzt und aus der Lösung mit Aether als schön weisser, krystallinischer Niederschlag gefällt, welcher durch alle so charakteristischen Reactionen und durch eine Chlorbestimmung sich als reines salzsaures Hydroxylamin erwies.

Gefunden 51.06 pCt. Cl, berechnet 51.08 pCt.

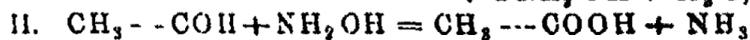
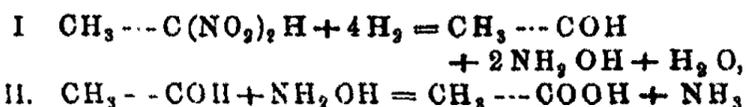
Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure ist also entstanden: in grosser Menge Hydroxylamin, Essigsäure und Ammoniak; nebenbei geringe Quantitäten Aldehyd. Da es unmöglich ist, dass die Essigsäure sich direkt aus einem Körper der Formel:



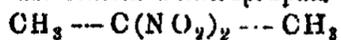
durch Wasserstoff gebildet hat, so lag die Vermuthung nahe, dass die Reduction zunächst, wie erwartet, verlaufen, dass sich 2 Mol. Hydroxylamin und 1 Mol. Aldehyd gebildet habe, dass aber letzterer bei seiner grossen Unbeständigkeit in statu nascendi durch 1 Molekül Hydroxylamin zu Essigsäure oxydirt wurde unter Bildung von Ammoniak.

Der Versuch bestätigte vollkommen diese Ansicht. In eine kochende, saure Lösung von absolut reinem, salzsauren Hydroxylamin, vermischt mit ein wenig (aus wässrigem Platinchlorid) frisch reducirtem Platinschwamm wurde einige Zeit ein mit Aldehyddämpfen gesättigter Kohlensäurestrom geleitet. Nach Verlauf von einer Stunde wurde der Versuch unterbrochen, die Flüssigkeit filtrirt und eingedampft. Der Rückstand enthielt Salmiak und es wird also der Aldehyd in der That, wie vorausgesetzt, durch Hydroxylaminsalze zu Essigsäure oxydirt. — Die Gegenwart von Platinschwamm (welcher hier den im obigen Versuche vorhandenen Entstehungszustand des Aldehyds ersetzt) ist übrigens nothwendig, da (bei Anwendung fertigen Aldehyds) ohne Platin keine Einwirkung stattfand.

Die Reduction des Dinitroäthan mittelst Zinn und Salzsäure verläuft also bis auf die geringe Quantität Aldehyd, die sich der Einwirkung entzogen, nach folgenden Gleichungen:



Dass V. Meyer aus seinem Dinitropropan,



nur Aceton und Hydroxylamin ohne Spuren von Ammoniak erhielt, erklärt sich einfach, da eben das Aceton nicht, wie Aldehyd, reducierend auf Hydroxylamin einwirkt.

Verschiedene Reactionen des Dinitroäthans.

In der Hoffnung zu einem Pseudonitrol zu gelangen, liess ich Kaliumnitrit und Schwefelsäure in der bekannten, bei der Darstellung der Nitrolsäuren und Pseudonitrole von V. Meyer angegebenen Weise auf Dinitroäthankalium einwirken. Es wurde jedoch nur ein wenig Aethylnitrolsäure erhalten.

Schischkoff hat aus Trinitromethan durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure Tetranitromethan erhalten. Bei ähnlicher Behandlung des Dinitroäthans beobachtete ich keine Einwirkung. Erhitzt man aber letzteres mit Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure in einer zugeschmolzenen Röhre auf 130—150°, so entsteht eine kleine Menge weisser Krystalle, wahrscheinlich Trinitroäthan. Das Meiste ist jedoch verbrannt, wie der starke Druck beim Oeffnen der Röhre zeigt. Erhitzt man nur auf 103°, so tritt noch keine Reaction ein. Die erhaltenen Krystalle sind unlöslich in Kalilauge; mit alkoholischem Kali bilden sie sofort gelbe Krystalle, wahrscheinlich Dinitroäthankalium. Sie besitzen einen schwach alkoholischen Geruch und verflüchtigen sich an der Luft.

Kaliumnitrit scheint nicht auf Monobromdinitroäthan einzuwirken. Hoffentlich wird es gelingen, mittelst salpetrigsaurem Silber oder des in Alkohol löslichen Bariumnitrit von ihm aus zum Trinitroäthan zu gelangen.

Jodmethyl wirkt energisch auf Dinitroäthansilber ein, jedoch entstand nicht nach Erwartung ein Dinitropropan. Das entstehende Oel zersetzt sich mit alkoholischem Kali und bildet gelbe Krystalle, sehr wahrscheinlich von Dinitroäthankalium. — Ich gedenke die Reaction zu verfolgen.

Natriumamalgam wirkt anders reducierend auf Dinitroäthan als Zinn und Salzsäure. Das in geringer Menge entstehende, in gelben Nadeln krystallisierende Produkt konnte noch nicht näher untersucht werden.

α-Dinitropropankalium.

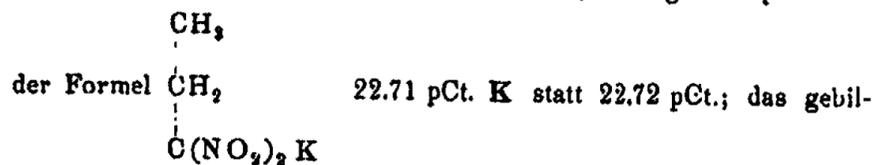
Um zu einem Dinitropropan zu gelangen, das die Nitrogruppen in einer der beiden CH₃-Gruppen enthält, verfuhr ich wie in der

Aethanreihe. — Durch Destillation von normalem Jodpropyl mit Silbernitrit stellte ich das Gemisch von Nitropropan und Salpetrigsäurepropyläther dar; aus diesem wurde durch Versetzen mit alkoholischem Natron das Natriumsalz des normalen Nitropropans gefällt, welches durch Waschen mit Alkohol und Aether rein erhalten wurde. Durch Eintragen einer wässrigen Lösung des Salzes in die berechnete Menge Brom unter Kühlen und durch Fractioniren des entstandenen Productes erhielt ich leicht erhebliche Mengen fast reinen Monobromnitropropans vom Siedepunkt 160—165°.

27 Gramm normales Monobromnitropropan,



vermischt mit 27 Gramm Alkohol und 28 Gramm einer wässrigen Lösung von Kaliumnitrit (Verhältniss 1 : 1) wurden unter Abkühlen allmählig mit 54 Gramm alkoholischem Kali (Verhältniss 5 : 1) versetzt. Es tritt alsbald eine orange Färbung ein und nach Kurzem scheiden sich gelbe Krystalle und Bromkalium in grosser Menge ab. Dieselben werden nach 1 bis 2 Stunden filtrirt und mit Alkohol, Aether und hernach mit kaltem Wasser ausgewaschen. Für die Analyse wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, sie ergab entsprechend

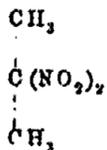


dete Salz ist α -Dinitropropankalium.¹⁾

Dasselbe hat grosse Aehnlichkeit mit dem Dinitroäthankalium; es bildet sehr explosive, dem Kaliumpicrat gleichende Krystalle, die Farbe ist etwas heller als bei der Aethanverbindung; beim raschen Umkrystallisiren erhält man es in glänzenden, hellgelben Blättchen, beim langsamen Erkalten heisser Lösungen in Nadeln und stark gestreiften Säulen bis zu zwei Centimeter Länge von etwas dunklerer Farbe. Das Salz löst sich in kaltem Wasser schwer mit rein gelber, in siedendem Wasser leicht mit orangegelber Farbe. In absolutem Alkohol und in Aether ist es unlöslich.

Durch Eintragen des bei der Darstellung erhaltenen, nicht um-

¹⁾ Ich schlage zum Unterschiede für das von Locher und mir dargestellte



den Namen β -Binitropropan vor.

V Meyer.

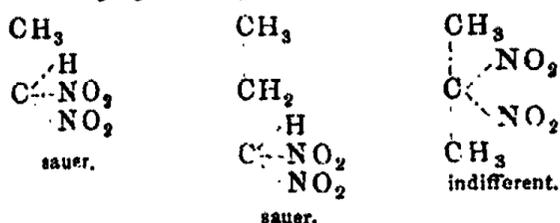
krystallisirten Dinitropropankaliums in verdünnte Schwefelsäure bereitet man das

α -Dinitropropan

als farbloses, schwach alkoholisch riechendes, wie das Dinitroäthan schmeckendes Oel vom spec. Gewicht von 1.258 bei 22°. Die Siedepunktbestimmung, zu welcher 9 Gramm des über Chlorcalcium getrockneten Oeles verwandt wurden, ergab den absolut constanten Siedepunkt 189° (corrigirt, gefunden 182.5). Es ist auffallend, dass nur eine Differenz von 3½° C. zwischen den (corrigirten) Siedepunkten des Dinitropropan und des ihm homologen Dinitroäthan besteht. Das isomere β -Dinitropropan von V. Meyer und Locher besitzt total verschiedene Eigenschaften; es bildet kampherartige Krystalle, die bei 53° schmelzen und bei 185°.5 sieden. — Das Dinitropropan ist eine ziemlich starke Säure, röthet Lakmus und gleicht überhaupt dem Dinitroäthan. Bei -17° ist es noch flüssig. Es löst sich in den Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden. Die Salze können dargestellt werden, wie in der Aethanreihe beschrieben. Das Barytsalz bildet schön gelbe Nadeln. Eisenchlorid fällt aus der Lösung des Kalisalzes einen rothbraunen, Bleizucker einen krystallinischen, gelben, Bleiessig einen voluminösen, gelben Niederschlag. — Versetzt man eine nicht zu concentrirte, heisse Lösung des Kalisalzes mit einem Ueberschuss einer heissen Silbernitratlösung, so scheidet sich das Silbersalz krystallisirt aus. Die Ag-Bestimmung mit Salzsäure ergab 44.98 pCt. statt 44.81 pCt. Ag, die sich für $\text{CH}_3 \text{ CH}_2 \text{---C}(\text{NO}_2)_2$ berechnen. Es bildet grüngelbe Blättchen mit starkem, stahlblauen Glanz; es ist explosiv und nimmt am Licht eine dunklere Farbe an.

Verschiedene Versuche zeigten, dass das α -Dinitropropan sich fast ganz gleich wie das Dinitroäthan verhält. So bildet sich z. B. auch hier bei der Behandlung mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure kein Pseudonitrol, sondern nur ein wenig Propylnitrolsäure. Weitere Resultate werde ich später mittheilen.

Schliesslich möchte ich noch darauf hinweisen, dass im vollkommenen Einklang mit der Theorie die beiden von mir dargestellten Binitrokörper Säuren sind, während das von V. Meyer und Locher erhaltene β -Binitropropan ein ganz indifferentes Körper ist:



Erwähnen will ich hier, dass Monobromnitromethan sehr heftig mit Kaliumnitrit und alkoholischem Kali reagirt. Bisher ist es mir jedoch noch nicht gelungen, Binitromethan zu erhalten.

Zürich, Laboratorium von Prof. V. Meyer, im August 1875.

325. Adolf Mayer: Ueber Sauerstoffabscheidung aus Pflanzentheilen bei Abwesenheit von Kohlensäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 10. August.)

Im Verlaufe einer grösseren Arbeit über die Functionen der organischen Säuren in den Pflanzen bin ich auf eine merkwürdige Thatsache gestossen, welche im Widerspruche steht mit einem bis dahin Geltung habenden Hauptsatze der Pflanzenphysiologie. Seit der Zeit, als Sennebier im Jahre 1784 nachwies, dass die Sauerstoffabscheidung aus grünen lebenden Pflanzentheilen nur stattfinden könne, wenn man denselben Kohlensäure zur Verfügung stellte, ist keine Beobachtung gemacht worden, welche eine Modification an der daraus sich ergebenden Anschauung nothwendig gemacht hätte — an der Anschauung, dass diese höchst oxydirte Kohlenstoffverbindung der einzige Ausgangspunkt für den Reductionsprocess in der chlorophyllhaltigen Zelle sei. In unserem Jahrhundert ist der fragliche Fundamentalprocess überhaupt nur in sofern näher definirt worden, als man sich eine klare Vorstellung über das sichtbare Erstlingsprodukt der chemischen Arbeit im Chlorophyllapparat zu bilden vermochte — eine Entdeckung, welche von Nägeli und H. v. Mohl vorbereitet, von J. Sachs abgeschlossen worden ist. Daneben hat man sich, namentlich von Seiten der modernen Structurchemie, wohl allerlei Speculationen hingegeben in Betreff der Zwischenglieder zwischen Kohlensäure und Wasser einerseits, Stärkemehl und Zucker andererseits; allein experimentelle Anhaltspunkte standen dafür keine zur Verfügung.

Ich habe nun einzelne Pflanzensäuren hinsichtlich der Bedingungen ihres Entstehens und ihres Verschwindens einer genaueren Prüfung unterworfen und z. B. für die weitverbreitetste Oxalsäure nachgewiesen, dass sie unabhängig von den im Lichte verlaufenden Reductionerscheinungen auftritt, und wo sie verschwindet, dies durch weitere Verbrennung geschieht; dass sie mit andern Worten ein Endprodukt des vegetabilischen Stoffwechsels ist, unfähig, wieder in denselben einzutreten.

Dies ist indessen nicht das gemeinsame Loos aller Pflanzensäuren. Dass sich andere Säuren möglicher Weise anders verhalten könnten, darauf bin ich zunächst durch alte, längst verschollene Beobachtungen von Benj. Heyne und Link aufmerksam gemacht worden, nach

welchen die Blätter gewisser *Crassulaceen* Morgens, und überhaupt nach einer Dunkelperiode, sauer schmecken sollten, während sich gegen Mittag dieser Geschmack verliert.

Diese leicht zu bestätigenden Beobachtungen legen die Deutung nahe, als ob die betreffenden Säuren, durch Oxydationsprocesse aus Kohlehydraten oder Proteinstoffen erzeugt, unter dem Einflusse des Lichts wieder zu neutralen Verbindungen reducirt werden könnten.

Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Auslegung hatte ich eine bequeme und dazu sehr genaue Methode zur Verfügung. Ich brauchte nur die sauren Pflanzentheile in den von mir in Gemeinschaft mit von Wolkoff construirten Athmungsapparat ¹⁾ einzuführen und zu isoliren. Eine Volumvermehrung, bis dahin in zahllosen Versuchen im Lichte wie in der Dunkelheit niemals beobachtet, konnte in dem kohlenstofffreien Raume nur Sauerstoffausscheidung bedeuten. Ich fand nach dieser Methode z. B. folgende auf die Zeiteinheit einer Stunde berechnete Volumveränderungen.

	Volumverminderung.	Volumvermehrung.	Beleuchtung.
	0.24 CC.	—	dunkel
	—	0.59 CC.	Sonne
zwei Stunden später	—	0.12 CC.	do.
	0.26 CC.	—	dunkel.

Während also der Sauerstoffverbrauch des Zweiges für die Perioden der Dunkelheit pro Stunde ein Viertel CC. betragen hatte, wurde im Lichte eine viel grössere Menge von Sauerstoff ausgeschieden. Freilich nur eine gewisse Zeit lang; dann ging der Process zu Ende, weil eben die für den Reductionsprocess zur Verfügung stehende Menge von freier Säure auch auf die Neige ging. Die Titrirung des nach Beendigung des Versuchs aus dem Zweige ausgepressten Saftes ergab statt der vormals sauren eine schwach alkalische Reaction.

Der gleiche Versuch wurde durch längere Zeiträume für *Bryophyllum* wiederholt, und auch noch an einer andern Fettpflanze, der bekannten *Crassula arborescens* durchgeführt — immer mit dem gleichen Erfolg. Dass das im Sonnenlichte ausgeschiedene Gas wirklich Sauerstoff ist, wurde in andern Versuchen, wobei dasselbe für sich aufgesammelt wurde, mittelst Phosphor nachgewiesen. Auch ist die Erscheinung, soweit Vorversuche dies erkennen lassen, in der nämlichen Weise von den verschiedenen Lichtarten bedingt wie der normale Assimilationsprocess.

Qualitativ kann man die Erscheinung auf eine noch viel einfachere Weise verfolgen. Während die grünen Blätter der meisten

¹⁾ Landw. Jahrb. 1874, H. 4; mein Lehrbuch d. Agriculturchemie, II. Aufl. 1875, Vorlesung 7.

Pflanzen in ausgekochtem (kohlenstofffreiem) Wasser bekanntlich auch im stärksten Sonnenlichte kein Gas ausgeben, kann dies für die Blätter der Fettpflanzen leicht beobachtet werden, namentlich wenn man sie vorher längere Zeit verdunkelt hat.

Ausser bei *Bryophyllum*- und *Crassula*-Arten wurde auf diese Weise auch noch bei Arten von *Sempervivum* und *Cotyledon* jener eigenthümliche Reductionsprocess festgestellt. Man wird so im Stande sein, in Kurzem eine beliebig grosse Anzahl von Pflanzen auf den Gehalt an solchen reductionsfähigen Säuren durchzumustern.

In Bezug auf die Natur der im Sonnenlichte verarbeiteten Säuren bin ich noch zu keinem abschliessenden Urtheile gelangt, obwohl unter den freien Säuren der *Crassulaceen*, nach den gewöhnlichen Reactionen zu urtheilen, die Citronensäure eine Rolle zu spielen scheint. Die strenge Beweisführung der Verarbeitung dieser Säure ist aber umständlich und setzt mehr Material an Pflanzen voraus, als mir einstweilen zur Verfügung steht. Gerade diese specielle Frage ist aber von höchster Wichtigkeit, weil die betreffenden Säuren als mögliche Zwischenstufen des Assimilationsprocesses ins Auge zu fassen sind, während sie freilich bei den *Crassulaceen* zufällig als Athmungsprodukte sich anhäufen. Diese Zufälligkeit aber ermöglicht ihre Wahrnehmung und den Nachweis ihrer Reductionsfähigkeit, während jene bei dem gewöhnlichen Laufe der Dinge ebenso rasch erzeugt als weiter verarbeitet zu werden scheinen.

Glücklicher bin ich in Bezug auf Erörterung der andern Specialfrage gewesen, wie weit der Reductionsprocess aus den im Sonnenlichte verschwindenden Pflanzensäuren fortschreitet. Blätter von *Bryophyllum calycinum*, *Crassula arborescens*, so lange im Dunkeln gehalten, bis fast alles Stärkemehl verschwunden war, wurden bei Kohlensäureabschluss im Sonnenlichte wieder viel reicher an diesem ersten plastischen Produkte des Reductionsprocesses, während Goldewsky¹⁾ noch jüngst für die Blätter anderer Pflanzen (*Raphanus*) den umgekehrten Nachweis geführt hat. Hieraus ist also zu schliessen, dass die Säuren zu Kohlehydraten reducirt werden können.

Charakteristisch dabei ist auch das Auftreten des neugebildeten Stärkemehls in den Chlorophyllkörnern des Blattinnern, während die sonst bevorzugten Schliesszellen der Spaltöffnungen stärkefrei bleiben.

Der Grund hierfür ist leicht einzusehen. Das Rohmaterial für die Production des Stärkemehls ist eben diesmal schon im Blattinnern vorhanden, während die Kohlensäure fürs Gewöhnliche von Aussen hinzutreten muss.

Heidelberg, landw. Laboratorium, den 4. August 1875.

¹⁾ Flora 1873, p. 378.

328. E. Nölting: Ueber die Constitution der Sulfosäuren des Benzols.

(Auszug aus der Inaugural-Dissertation.)

(Eingegangen am 10. August.)

Da, wie alle neueren Untersuchungen übereinstimmend zeigen, die Kalischmelze zu Stellungsbestimmungen absolut unbrauchbar ist und auch gegen die Cyankaliumdestillation von mancher Seite (ob mit Recht oder Unrecht, muss die Zukunft entscheiden) Bedenken erhoben worden sind, schien es mir erwünscht, andere glattere Uebergänge der Benzolsulfosäuren zu bekannten Biderivaten des Benzols aufzufinden.

Durch HNO_3 gelang es nicht, aus der Benzoldisulfosäure und Nitrobenzolsulfosäure die SO_3H -Gruppe zu eliminiren (was bei den Phenolsulfosäuren so leicht ist)¹⁾.

Auch die Einwirkung des Broms führte nicht zum gewünschten Resultat. Durch anhaltendes Erhitzen von $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrSO}_3\text{H}$ mit Brom und etwas Wasser auf 200° gelingt es wohl die SO_3H theilweise zu eliminiren. Ich erhielt jedoch nicht, wie gehofft, Dibrombenzol, sondern höhere Substitutionsprodukte, die erst bei ca. 280° anfangen zu destilliren, und grösstentheils über 300° übergangen.

Durch Behandeln der Chlorbenzolsulfosäure mit PCl_5 gelang es mir endlich dieselbe glatt in Dichlorbenzol überzuführen.

Dichlorbenzol aus Chlorbenzolsulfosäure.

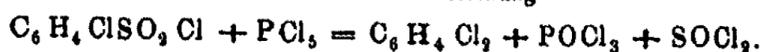
Gleiche Moleküle Chlorbenzolsulfochlorid und Fünffach-Chlorphosphor (6 bis 8 Gr. von jedem) wurden im zugeschmolzenen Rohr während 10—12 Stunden auf 200 — 220° erhitzt. Das Reactionsprodukt in Wasser gegossen, erstarrt nach Zersetzung des SOCl_2 und POCl_3 zu einem harten Kuchen, der beim Abpressen an Filtrirpapier nichts abgiebt. Zur Zersetzung allfällig unangegriffen gebliebenen Chlorids wurde eine Zeit mit alkoholischem KOH am Rückflusskühler gekocht, das Produkt sodann mit Wasser ausgefällt, getrocknet und fractionirt. Es ging fast vollständig zwischen 172° und 174° über und erstarrte zu einer blendend weissen Krystallmasse, die bei 53° schmolz.

Rauchende Salpetersäure lieferte ein bei 54° schmelzendes Nitroprodukt. Siedepunkt, Schmelzpunkt, Geruch, Analyse (Gefunden

¹⁾ Auch Glutz (Annalen 148, S. 181) hat aus Chlorbenzolsulfosäure mit HNO_3 nur sehr kleine Mengen Paranitrochlorbenzol erhalten und Limpricht erwähnt ebenfalls die grosse Widerstandsfähigkeit der Nitrobenzolsulfosäure gegen HNO_3 .

48.57 pCt. Chlor, berechnet 48.40 pCt.) charakterisiren die Substanz unzweifelhaft als Para- (1.4) Dichlorbenzol.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung



Was den Mechanismus derselben anbelangt, bin ich geneigt mich der Auffassung von Michaelis¹⁾ anzuschliessen, denn ich fand, dass $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrSO}_2\text{Cl}$ von Brom bei 200—220° in analoger Weise zersetzt wird. Die Reaction ist jedoch durchaus nicht glatt. Ein Theil des $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrSO}_2\text{Cl}$ bleibt unverändert und andererseits bilden sich neben wenig Dibrombenzol (Fp. 82—84°) höher substituirte Brombenzole.

Ganz wie freies Chlor scheint sich übrigens PCl_5 selbst bei hoher Temperatur nicht zu verhalten. Monochlorbenzol mehrere Tage mit viel PCl_5 auf 220° und zuletzt bis auf 250° erhitzt blieb fast vollständig unverändert und im Rohr war nur ein ganz geringer Druck vorhanden. Das mit Wasser gewaschene und nachher getrocknete Produkt ging bis auf wenige Tropfen unter 140° über; und doch sind nach Cahours²⁾ bei 250° schon 80 pCt. des PCl_5 dissociirt.

Auf nascirende Verbindungen dagegen scheint PCl_5 chlorirend einzuwirken.

Erhitzt man z. B. $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClSO}_2\text{Cl}$ statt mit dem gleichen Gewicht, mit einem Ueberschuss PCl_5 , so erhält man neben Dichlorbenzol höhere Substitutionsprodukte, die bei gewöhnlicher Temperatur ölig sind; bei der Destillation steigt das Thermometer bis über 200° ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ siedet bei 206° und schmilzt bei 17°).

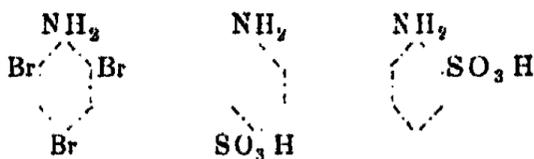
Constitution der Sulfosäuren des Benzols.

Aus den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen, im Zusammenhang mit den bis jetzt bekannten Thatssachen lassen sich einigermaßen sichere Schlüsse auf die Constitution der Sulfosäuren bauen. Zwei der drei bekannten Amidobenzolsulfosäuren, die Sulfanilsäure und die γ -Säure von Limpricht und Berndsen gehen beim Behandeln mit Brom in Tribromanilin über. Da dem Tribromanilin nun nach Körner's Untersuchungen die symmetrische Constitution 1, 2, 4, 6 zukommt, muss die eine dieser beiden Säuren NH_2 und SO_3H in der 1, 2, die andere diese Gruppen in der 1, 4 Stellung haben denn es ist nicht wohl denkbar, dass bei einem so einfach und glatt verlaufenden Process molekulare Umlagerung eintritt, dass die SO_3H -Gruppe zuerst eliminirt, durch H ersetzt, und nach-

¹⁾ Diese Berichte V, S. 929.

²⁾ Jahresbericht 1847—48, S. 264.

her durch weitere Einwirkung des Broms ein anderes H substituiert wird.



Die Sulfanilsäure geht aber in Chlorbenzolsulfosäure und diese in Parabichlorbenzol über; es kommt ihr demnach die Parastellung zu. Diese Annahme wird gestützt durch die Beobachtung von Meyer und Ador¹⁾ und Schrader²⁾, dass Sulfanilsäure mit Oxydationsmitteln Chinon liefert.

Für die dritte Amidobenzolsulfosäure bleibt nur die 1, 3 Stellung übrig. Direct wahrscheinlich wird dieselbe auch dadurch gemacht, dass diese Säure mit Brom Tribromamidobenzolsulfosäure liefert, während die beiden anderen bei mässiger Bromeinwirkung in Dibromamidobenzolsulfosäuren übergehen. Analog verhalten sich nämlich die nitrierten und bromierten Aniline: 1, 2 und 1, 4 Nitranilin und Bromanilin werden durch Brom in Dibromnitranilin resp. Tribromanilin übergeführt, während 1, 3 Nitranilin und Bromanilin Tribromnitranilin resp. Tetrabromanilin entstehen. Ueberhaupt verhält sich ein bei 3 substituirtes Anilin Agentien gegenüber gerade so wie ein gar nicht substituirtes; in Körner's Arbeit finden sich eine grosse Anzahl weitere Belege für diese Ansicht.

Selbstverständlich gehören die aus den Amidosäuren durch Diazotirung etc. erhaltenen Säuren in dieselbe Reihe wie die Muttersubstanz.

Was die Phenolsulfosäuren anbetrifft, so macht die leichte Ueberführbarkeit in Brenzcatechin für die sogenannte Metasäure die 1, 2 Stellung immerhin wahrscheinlich; die sogenannte Parasäure, die Parachlorpheno Parabichlorbenzol³⁾ und Chinon⁴⁾ liefert, dürfte zweifellos der 1, 4 Reihe zuzustellen sein. Die Benzoldisulfosäure wäre nach Barth und Senhofer eine Meta- (1, 3) Verbindung, die sich bei höherer Temperatur in Para- (1, 4) Verbindung umlagert; identisch mit ersterer wird meine aus Brombenzoldisulfosäure entstandene Benzoldisulfosäure sein.

Zur leichteren Uebersicht habe ich diese Verbindungen in folgender Tabelle zusammengestellt.

¹⁾ Annalen 159, S. 1.

²⁾ Diese Berichte VIII, S. 769.

³⁾ Kekule und Barbaglia, diese Berichte V, S. 875 und VI, S. 943.

⁴⁾ Schrader, loc. cit.

<i>Ortho- (1, 2) Reihe</i>	<i>Meta- (1, 3) Reihe</i>	<i>Para- (1, 4) Reihe</i>
<i>Nitrobenzolsulfosäure</i> (Limpricht).	<i>o-Nitrobenzolsulfosäure</i> (Laurent, Schmitt, Limpricht.)	<i>β-Nitrobenzolsulfosäure.</i>
<i>Amidobenzolsulfosäure</i> (Limpricht und Berndsen).	<i>o-Amidobenzolsulfosäure</i> (Schmitt, Limpricht und Berndsen).	<i>Sulfanilsäure.</i>
<i>Sog. Phenolmetasulfo-</i> <i>säure.</i>	—	<i>Sog. Phenolparasulfosäure.</i>
<i>γ-Brombenzolsulfosäure</i> (Limpricht und Berndsen). Amid Fp. 186°.	<i>o-Brombenzolsulfosäure</i> (Berndsen) identisch mit Garrick's Isobrombenzol- sulfosäure. Amid Fp. 158°.	<i>β-Brombenzolsulfosäure.</i> (Couper, Garrick, Gos- lich) aus C ₆ H ₄ Br und Sulfanilsäure. Amid. Fp. 186°
—	—	<i>Chlorbenzolsulfosäure</i> (aus C ₆ H ₄ Cl und Sulfanilsäure.)
—	<i>Meta-Benzoldisulfosäure</i> (Barth und Senhofer, Nölting) Amid Fp. 229, liefert Isophthalsäure.	<i>Para-Benzoldisulfosäure</i> (Garrick etc.) Amid Fp. 210°, liefert Terephthalsäure.

Analogie der Sulfo- und Nitrosubstitutionsprodukte des Benzols.

Die Schwefelsäure verhält sich bei Einwirkung auf Benzolderivato, wie aus Vorstehendem erhellt, ganz analog der Salpetersäure.

Wirkt HNO₃ auf Toluol, Chlor-, Brom- oder Jodbenzol, Anilin und Phenol, so entstehen als Hauptprodukt 1, 4 Derivate neben wechselnden Mengen der 1, 2 Verbindungen; ganz analog wirkt H₂SO₄; das Hauptprodukt ist eine Paraverbindung, beim Toluol und Phenol entstehen daneben Orthoverbindungen, bei den Halogenbenzolen und dem Anilin scheinen letztere indessen sich nicht oder nur in sehr geringer Menge zu bilden.

HNO₃ führt Benzoesäure in 1, 3 Nitrobenzoesäure H₂SO₄ in 1, 3 Sulfobenzoesäure über.

Nitrobenzol giebt bei weiterer Nitrirung 1, 3 Binitrobenzol, Benzolsulfosäure bei weiterer Einwirkung von H₂SO₄, 1, 3 Benzoldisulfosäure; Nitrobenzol mit H₂SO₄, und Benzolsulfosäure mit HNO₃ geben ein und dieselbe 1, 3 Nitrobenzolsulfosäure¹⁾; Chlor führt Nitrobenzol in 1, 3 Chlornitrobenzol über (Laubenheimer)²⁾, Brom liefert mit Benzolsulfosäure 1, 3 Brombenzolsulfosäure (Nölting). Auch bei weiterer Substitution verhalten sich beide Agentien analog. Salpetersäure giebt mit 1, 4 Bromnitrobenzol 1, 2, 4 Bromdinitrobenzol, Schwefelsäure mit 1, 4 Brombenzolsulfosäure 1, 2, 4 Brombenzoldisulfosäure.

¹⁾ Limpricht, diese Berichte VIII, S. 481.

²⁾ Diese Berichte VII, S. 1766.

Um einen weiteren Beitrag zu dieser Frage zu liefern, habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. C. Schöller Bromamidobenzolsulfosäure aus Parabromanilin (Fp. 63—64°) dargestellt¹⁾. Dieselbe hat die SO³H-Gruppe in 2 und nicht in 3, denn sie geht mit Brom glatt in Tribromanilin über, während aus Amidosäuren mit SO₃H in 3 die Sulfogruppe nicht eliminirt wird; sie hat demnach die Stellung 1, 2, 4 (NH² in 1, Br in 4), Bromnitranilin Fp. 112°, durch Einführen von NO₂ in Parabromanilin erhalten, hat NO₂ ebenfalls in 2.

Einen merklichen Unterschied zeigen aber die Nitro- und Sulfoderivate in ihrem Verhalten. Während erstere, einmal gebildet, sehr beständig, sind und Wanderungen der Nitrogruppe im Molekül bis jetzt nicht beobachtet wurden, gehen fertig gebildete Sulfoderivate leicht molekulare Umlagerungen ein; Phenolmetasulfosäure geht beim Erhitzen allein und selbst in wässriger Lösung in Parasäure über, α-Naphtalinsulfosäure in β; Metabenzoldisulfosäure in Para. Wahrscheinlich spaltet sich zunächst eine SO₃H-Gruppe unter H₂SO₄-Bildung ab, und die H₂SO₄ wirkt von Neuem substituierend ein, liefert aber bei höherer Temperatur und unter veränderten Umständen ein Derivat einer anderen Reihe und zwar die beständigere Paraverbindung, die sich auch direct bei hohen Temperaturen bildet.

Zürich.

Prof. E. Kopp's Laboratorium.

327. Ed. Linnemann: Beiträge zur Feststellung der Lagerungsformel der Allylverbindungen und der Acrylsäure.

(Vorläufige Mittheilungen.)

(Eingegangen am 12. August.)

I. Umwandlung der Acrylsäure in Milchsäure.

Die Acrylsäure verbindet sich selbst bei anhaltendem Erhitzen auf hohe Temperaturen nicht mit Wasser, wohl aber vermag das acrylsäure Natron schon bei 100° C. in wässriger Lösung die Elemente des Natronhydrates aufzunehmen, indem hierbei zweifelsohne zuerst

¹⁾ Die Säure wurde nach Limpricht's schöner Methode durch Erhitzen von äthylschwefelsaurem Bromanilin dargestellt. Das Molekulargewicht wurde durch Titration bestimmt. 0.5206 Gr. Substanz verlangten zur Neutralisation 21.6 CC. $\frac{1}{10}$ Normal NH₃ = 0.03706 Gr. NH₃.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₆ H ₃ BrNH ₂ SO ₃ H	93.68	—
NH ₃	6.82	6.65

Das Tribromanilin wurde durch seinen Fp. 119—120°, Fp. des Acetylderivates 234—235° und des mit Aethylnitrit daraus entstehenden Tribrombenzols 115—116° (statt 118.5 Stüber) identificirt. Diese Säure wird weiter untersucht werden.

Dinatriumlactat entsteht, welches dann weiter in Natriumlactat übergeht.

Die Umwandlung des Natriumacrylats in Natriumlactat ist eine fast quantitative, jedoch stellt das erhaltene Natriumlactat kein einheitliches Produkt dar, sondern ist ein Gemenge von „hydracrylsaurem und äthylenmilchsaurem Natron“. Es entstehen hier also aus einer einheitlichen Muttersubstanz zwei Modificationen der Milchsäure, und zwar schätzungsweise in gleicher Menge.

Die Trennung beider Salze gelang überraschend schnell und vollständig unter Anwendung von Alkohol. Die zuerst in möglichst wenig kochendem 98 proc. Alkohol bereitete Lösung beider Salze liess beim Abkühlen und längeren Stehen das hydracrylsaure Natron fast vollständig auskrystallisiren. Mit absolutem Alkohol gewaschen und einmal aus kochendem 95 proc. Alkohol umkrystallisirt, erwies sich das Salz als völlig rein und ist mit dem, durch die Mittheilungen von Wislicenus¹⁾ so scharf charakterisirten hydracrylsauren Natron, identisch. Die Mutterlauge des rohen Natriumhydracrylats hinterliess beim Verdunsten ein Salz, welches in wenig kochendem absoluten Alkohol gelöst, beim Erkalten in compacten Massen krystallisirt erhalten wurde: das äthylenmilchsaure Natron.

Das äthylenmilchsaure Natron ist in kochendem absoluten Alkohol so löslich, dass die Lösung beim Erkalten gänzlich erstarren kann. Bestimmte Krystallformen liessen sich nicht erkennen. Das Salz ist ausserordentlich leicht zerfliesslich und trocknet im Vacuum zu einer opalisirenden, spröden Masse ein, welche den Natriumgehalt des wasserfreien Natriumlactats besass.

Beim Abscheiden der freien Aethylenmilchsäure durch Ausschüteln der mit Schwefelsäure versetzten Salzlösung mit Aether wurde nach dem Eindampfen der wässrigen Lösung der gewonnenen Aethylenmilchsäure die Bildung eines in Aether und Wasser wenig löslichen, unter 100° schmelzenden Körpers beobachtet, welcher beim Kochen mit Zinkoxyd, Zinkcarbonat und Wasser langsam aethylenmilchsaures Zink lieferte, und demnach als ein Anhydrit der Aethylenmilchsäure angesprochen werden darf.

Das äthylenmilchsaure Zink trocknet zu einem farblosen, spröden, durchscheinenden Gummi, oder zu einer krystallinisch erstarrten, festen Masse ein, welche ungemein zerfliesslich ist, sich selbst in kaltem, absoluten Alkohol mit Leichtigkeit völlig auflöst, beim Trocknen in erhöhter Temperatur ein in Wasser unlösliches, basisches Salz liefert und nicht natronfrei erhalten werden konnte.

Die Bildung der Aethylenmilchsäure und der Hydracrylsäure aus Acrylsäure ist ein experimenteller Beweis für das Nichtvorhandensein

¹⁾ Ann. Ch. et Ph. Bd. CLXVI, 1.

der Methylgruppe in der Acrylsäure. Ohne zur Zeit auf weitere Betrachtungen einzugehen, will ich nur constatiren, dass nicht nur die Bildung der Hydracrylsäure und das Nichtauftreten methylhaltender Milchsäuremodifikationen, sondern auch allein schon für sich, die Existenz dreier Monochlorpropionsäuren zur Annahme einer der Wislicenus'schen Formel für Acrylsäure identischen oder ähnlichen Lagerung der Acrylsäureelemente zwingt.

Diese drei Monochlorpropionsäuren sind: 1) die aus Lactylchlorid erhaltene; 2) die durch von Richter¹⁾ aus β -Jodpropionsäure und Chlor dargestellte und 3) die aus Acrylsäure und Salzsäure entstehende²⁾.

Die von Tollens gebrauchte Formel der Acrylsäure lässt aber nur zwei Monochlorpropionsäuren zu, und ist diese Formel deshalb zu verwerfen.

II. Die Oxydationsprodukte des Acroleinbromids durch Salpetersäure.

Von Ed. Linnemann und C. Feul.

Das durch Vereinigen von Acrolein und Brom entstehende Acroleinbromid stellt zunächst eine dicke Flüssigkeit dar. Hr. L. Henry³⁾ hat es als einen festen Körper beschrieben, in welchen das Flüssige in Berührung mit Salpetersäure, ohne oxydirt zu werden, übergehe. Allein diese Umwandlung des flüssigen in das feste Acroleinbromid durch Salpetersäure findet durchaus nicht immer statt; und eben so wenig wird das Festwerden ausschliesslich durch Salpetersäure bewirkt, denn es tritt auch ein beim Stehen des Acroleinbromids unter Wasser, oder beim Fürsichverbleiben des flüssigen, wobei es nach längerer Zeit entweder theilweise oder gänzlich fest wurde.

Das unter Salpetersäure fest gewordene Acroleinbromid kann, entgegen den Angaben des Hrn. Henry aus Wasser nicht umkrystallisirt werden, dagegen aus kochendem Benzol. Es stellt mikroskopische Säulen dar, welche bei $+ 66^{\circ}$ C. schmelzen. In geschmolzenem Zustande hat es höchst merkwürdige Eigenschaften und zersetzt sich schon bei mässiger Temperaturerhöhung ungemein leicht. Das unter Wasser fest gewordene Acroleinbromid war in Benzol etwas leichter

¹⁾ Z. f. Ch. 1868, 450.

²⁾ Ann. Ch. et Ph. 168, 95.

³⁾ Diese Ber. VII, 1112. — Bei diesem Anlasse will ich mir angesichts der Mittheilung des Hrn. Henry über die Existenz des „Allylaminbromids“, diese Ber. VIII, 399, welche Mittheilung übrigens mehrfach Falsches enthält, erlauben darauf hinzuweisen, dass ich bereits vor Jahren die Existenz dieser Verbindung angezeigt habe (Ann. Ch. et Ph. 168, 95), aber auch heute mich noch nicht veranlasst sehe, da meine Priorität gewahrt bleibt, die längst vollendete, genaue Untersuchung vor Abschluss meiner Versuche über das Verhalten des salpetrigen Allylamins bekannt zu geben.

Linnemann.

löslich, krystallisirte übrigens in genau denselben mikroskopischen Formen und schmolz bei $+60^{\circ}$ C. Beim Aufbewahren ging dieses feste Acroleinbromid von selbst, unter gelinder Bromwasserstoffentwicklung wieder in das flüssige über, welchem die Eigenschaft unter Wasser fest zu werden, durchaus noch nicht verloren gegangen.

Das frisch bereitete flüssige oder theilweise feste Acroleinbromid oxydirt sich mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1.42 schon in der Kälte stürmisch. Auch verdünnte Salpetersäure oxydirt es leicht, in der Kälte langsam, in der Wärme schneller. Das feste Acroleinbromid macht hier keine Ausnahme; es löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Oxydation langsam selbst in einer Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.42, welche zuvor mit zwei Volumina Wasser verdünnt wurde.

Die Angabe des Hrn. Henry, das Acroleinbromid sei durch Salpetersäure nicht oxydirbar, ist demnach falsch.

Die Oxydationsprodukte des Acroleinbromids sind bromhaltige organische Säuren. Ihre Natur ist jedoch verschieden, je nachdem man mit conc. Salpetersäure oder mit verdünnter in der Kälte arbeitet.

Mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.42 verläuft die Reaction beim Vermischen so stürmisch, dass man anfangs kühlen muss; zuletzt wird erhitzt. Hat man die theoretische Menge Salpetersäure verwendet, so verläuft die Reaction sehr glatt und man erhält eine Säure von der Zusammensetzung der „Bibrompropionsäure“. Nimmt man einen Ueberschuss an Salpetersäure, so bildet sich viel Oxalsäure und es tritt eine aus kochendem Benzol umkrystallisirbare, bei $+93^{\circ}$ C. schmelzende „Tribrompropionsäure“ auf.

Die im vorerwähnten Falle aus Acroleinbromid entstehende „Bibrompropionsäure“, von der wir etwas über 1000 Gramm dargestellt haben, hatte folgende Eigenschaften.

Sie war in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich, nicht destillirbar, zersetzte sich schon bei anhaltendem Erhitzen auf 100° C. etwas unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Sie ist an feuchter Luft zerfließlich und löst sich, wenn ganz rein, in reinem Wasser nach allen Verhältnissen auf. Sind jedoch nur Spuren von Salzen oder Säuren, namentlich Salpetersäure vorhanden, so löst sie sich nicht nach allen Verhältnissen in Wasser, sondern scheidet sich als ein schweres Oel ab, welches ein bei mittlerer Temperatur 7 Mol. H_2O enthaltendes, bei -5° C. erstarrendes Hydrat vorstellt. Dieses Hydrat scheidet sich aus einer klaren Auflösung der reinen Säure in reinem Wasser auf Zusatz einer Spur von Salpetersäure sofort als Oel ab. Die nicht aufs vollständigste gereinigte Säure wird demnach beim Behandeln mit Wasser zunächst stets als Oel erhalten.

Aus Wasser, Aether und Schwefelkohlenstoff, am schönsten aus letzterem bei langsamem Verdunsten krystallisirt die Säure in unter

einander identischen Formen. Die Krystalle gehören dem monoklinometrischen Systeme an und bestehen aus einer Combination der basischen Endfläche, einer dem stumpfen Winkel der Hauptaxe gegenüberliegenden Hemipyramide, und zwei dem spitzen Winkel der Hauptaxe zugekehrten orthodiagonalen Domen.

Durch Vorwalten der Endflächen erscheinen die Krystalle tafelförmig, die Hemipyramide bildet die weniger ausgebildeten Seitenflächen, und die beiden lebhaft glänzenden abstumpfenden Domenflächen drücken den Krystallen einen charakteristischen Habitus auf.

Messungen wurden bis jetzt nicht vorgenommen.

Auch beim Erkalten grösserer Mengen zuvor geschmolzener Säure krystallisiren dieselben Formen, nur fehlen die abstumpfenden Domenflächen und entwickeln sich die Hemipyramidenflächen und basischen Endflächen so weit gleichmässig, dass ein rhomboëdrischer Habitus auftritt und die Krystalle schief verzerrten Prismen gleichen.

Was den Schmelzpunkt dieser Dibrompropionsäure betrifft, so haben wir die nachfolgenden interessanten Beobachtungen gemacht.

Saugt man die geschmolzene Säure in feinen Röhren auf, lässt erkalten und bestimmt den Schmelzpunkt, so findet man denselben fast ausnahmslos bei $+ 51^{\circ}$ C. Zerreibt man dagegen einen Krystall, füllt das Pulver (ohne also vorher zu schmelzen) in ein dünnes Röhren und bestimmt den Schmelzpunkt, so findet man denselben bei $+ 63^{\circ}$ C. bis $+ 64^{\circ}$ C. Wiederholt man hierauf mit der so bei 64° C. geschmolzenen Substanz nach ihrem Erstarren im Röhren die Schmelzpunktbestimmung, so findet man fast ausnahmslos den Schmelzpunkt nun bei $+ 51^{\circ}$ C. Auch haben wir umgekehrt in einzelnen Fällen die bei $+ 51^{\circ}$ C. geschmolzene Säure, bei langem Verweilen bei Temperaturen zwischen 53 und 55° C., fest werden sehen, worauf die Probe erst wieder bei $+ 64^{\circ}$ schmolz.

Kurz, man hat es hier mit dem höchst interessanten und auch seltenen Falle der Doppelschmelzigkeit einer und derselben Substanz zu thun, welche auf einer Dimorphie beruht. Es ist uns denn auch gelungen, die Dibrompropionsäure unter bestimmten Bedingungen in ihrer zweiten, bei $+ 51^{\circ}$ C. schmelzenden Form krystallisirt zu erhalten. In dieser Form erstarrt sie fast immer, wenn die bei $+ 64^{\circ}$ C. geschmolzene Säure sich stark abkühlt, ohne zu krystallisiren, dann aber plötzlich bei niedrigerer Temperatur fest wird; Bedingungen, die eben vorhanden zu sein scheinen, wenn man mit Capillarröhren operirt.

In Bezug auf die Eigenschaften der Salze dieser Säuren wollen wir nur hervorheben, dass das Natronsalz unverändert verdunstet und aus Alkohol umkrystallisirt werden kann.

Vergleicht man nun die hier aufgezählten Eigenschaften unserer Dibrompropionsäure aus Acroleinbibromid mit den Eigenschaften, wie

diese Tollens von seiner β -Bibrompropionsäure aus Allylkoholbromid angiebt, so wird man zugeben, dass wir Grund hatten, unsere Bibrompropionsäure für verschieden von der β -Bibrompropionsäure zu halten. Es war undenkbar, dass Tollens, der viele Schmelzpunktsbestimmungen ausführte, diese stets nur mit zerriebener, zuvor nicht geschmolzener Substanz vorgenommen haben sollte; man konnte es nicht für wahrscheinlich halten, dass nicht wenigstens in einzelnen Fällen mit denselben Röhrchen nach dem Erkalten (also mit zuvor geschmolzener Substanz) eine Controllschmelzung vorgenommen worden sei. Tollens beschreibt die Krystalle der β -Bibrompropionsäure ferner als „rhombische Tafeln“ und nach den, mit Hilfe des Anlegoniometers bewirkten, mitgetheilten Winkelmessungen können darunter nur Tafeln des rhombischen Systems verstanden sein. Wir mussten uns sagen, dass solche Messungen an Krystallen unserer Bibrompropionsäure gar nicht möglich seien, da je zwei benachbarten Seitenflächen derselben gegen die Lothrichtung im entgegengesetzten Sinne abweichen, die Kante an der stumpferen Ecke zudem sehr schief steht. Endlich erwähnt Tollens der charakteristischen, glänzenden Abstumpfungsfächen an den spitzeren Seitenecken nicht; seine Säure war nicht nach allen Verhältnissen in Wasser löslich und eines ölförmigen Hydrates erwähnte er gleichfalls nicht. Nur bedenklich auffallend schien uns das Zusammenfallen des einen von uns beobachteten Schmelzpunktes mit dem von Tollens angegebenen Schmelzpunkte der β -Bibrompropionsäure. Endlich entschlossen wir uns, um klar zu sehen, genau nach der Tollens'schen Vorschrift β -Bibrompropionsäure darzustellen. Wir arbeiteten mit 13 Grm. Allylkohol und krystallisirten die erhaltene β -Bibrompropionsäure zuletzt aus Schwefelkohlenstoff um.

Zu unserem wahrhaften Erstaunen war die erhaltene β -Bibrompropionsäure mit der von uns aus Acroleinbibromid erhaltenen Bibrompropionsäure „in jeder Beziehung“ identisch; sie zeigte ebenso leicht den doppelten Schmelzpunkt, die Hydratbildung, und was die Krystallform anbetraf, so durften wir nunmehr die krystallographischen Beobachtungen des Hrn. Tollens mit Beruhigung bei Seite lassen.

Bei diesem Controlversuche hatten wir, wie erwähnt, nur mit 13 Grm. Allylkohol gearbeitet und dennoch erkannten wir ohne Schwierigkeit, dass bei Oxydation des Allylkoholbromids mittelst Salpetersäure in nicht unbeträchtlicher Menge noch eine zweite, flüssige, bromhaltige, organische Säure entsteht. Sie ist in Wasser schwer löslich, kann in Form ihres Natronsalzes unverändert eingedunstet werden und wird das Studium derselben von uns weiter fortgesetzt werden.

Wir haben oben erwähnt, dass die Oxydationsprodukte des Acro-

leïnbroinids andere seien, wenn die Oxydation in der Kälte durch verdünnte Salpetersäure stattfindet. Hier treten eine flüssige und eine feste, krystallisirbare, bromhaltige Säure auf.

Die flüssige Säure ist in Wasser schwer löslich, dagegen leichter in Schwefelkohlenstoff. Sie kann aus ihrem eingedunsteten Natronsalze unverändert abgeschieden werden. Das Natronsalz selbst krystallisirt aus Alkohol als seidenglänzende, aus feinen Nadeln bestehende Masse, welche näherungsweise den Bromgehalt eines bibrompropionsauren Natrons besass.

Die feste Säure ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich, leicht in Wasser und kann aus kochend bereiteten Chloroformlösungen beim Erkalten krystallisirt erhalten werden. Im Vacuum getrocknet, schmilzt sie bei $+98^{\circ}$ C. und besass den Bromgehalt einer „Bibrommilchsäure“.

Wir werden das Studium der Oxydationsprodukte des Acroleïnbroinids weiter verfolgen.

Brünn, den 9. August 1875.

328. Carl Wachendorff: Notiz über nitrirte Benzylchloride.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 12. August.)

Ueber nitrirte Benzylverbindungen liegen bis jetzt nur wenige Untersuchungen vor. Beilstein und Geitner¹⁾ haben über diesen Gegenstand die ersten Angaben veröffentlicht, späterhin auch Grimmaux²⁾, der die Mittheilungen Beilsteins und Geitners über Nitrobenzylchlorid bestätigte und erweiterte. Eingehender haben Beilstein und Kuhlberg³⁾ in ihrer schönen Abhandlung „Ueber substituirte Alkohole und Aldehyde“ die Derivate nitrirter Benzyl- und Benzylalverbindungen beschrieben. Indess berühren alle diese Untersuchungen nur die Parareihe der betreffenden Verbindungen, während die isomeren Ortho- und Metaderivate, als deren Repräsentanten die entsprechenden Nitroalkohole und Nitrobittermandelöle gelten können, noch nicht dargestellt sind. Dass diese Körper, denen doch ein gewisses Interesse nicht abgesprochen werden kann, nicht bekannt sind, ist wohl nur darin begründet, dass bisher der geeignete Weg zu ihrer Darstellung nicht eingeschlagen worden ist. Einerseits konnte nämlich beim Nitriren des Benzylchlorids nur das Paranitrobenzylchlorid in grösserer Menge und Reinheit gewonnen werden,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 139, 331

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 146, 46.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 329.

andererseits hat man den umgekehrten Versuch, die Nitrotoluole zu chloriren, noch nicht gemacht, obwohl auf diesem Wege, wenn die Reaction im vorausgesetzten Sinne ausführbar war, die theoretisch möglichen drei Nitrobenzylchloride nach Belieben erhalten werden konnten.

Ich versuchte zunächst Cl und Br auf Bromnitrotoluol einwirken zu lassen, weil diese Reaction, insofern sie zum Orthonitrobenzylchlorid führte, zunächst von Interesse war.

Während bei gewöhnlicher Temperatur Br und Cl auf Orthonitrotoluol überhaupt nicht einwirken und bei Siedetemperatur, wenn das Zuleitungsrohr in die Nitrotoluoldämpfe mündet, in Folge einer tiefer gehenden Reaction dickflüssige, nicht festwerdende Verbrennungsprodukte entstehen, wurde bei Temperaturen von 150–200° Cl und Br glatt aufgenommen. Das leicht flüssige Orthonitrotoluol verwandelte sich in ein schwerflüssiges, angenehm aromatisch riechendes, auf empfindliche Stellen der Haut brennend wirkendes, gelbes Oel, das nach längerem Stehen zu einem Haufwerk von feinen Nadeln erstarrte. Die Analyse gab genau stimmende Zahlen, und die Wechselersetzung mit essigsaurem Silber:

$$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{Cl} + \text{AgC}_2\text{O}_2\text{H}_3 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_2\text{H}_3 + \text{AgCl}$$

lässt über die Natur der Krystallnadeln keinen Zweifel.

Orthonitrobenzylbromid ist dem Chlorid sehr ähnlich und kann auf dieselbe Weise dargestellt werden. Das Br scheint sehr lose gebunden zu sein. Eine alkoholische Lösung des Bromids mit AgNO_3 gekocht scheidet sofort AgBr aus, während in der Kälte die Zersetzung langsamer vor sich geht:

$$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{Br} + \text{AgNO}_3 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}_2 \cdot \text{NO}_3 + \text{AgBr}$$

Das feste Nitrotoluol (Para) scheint derselben Reaction fähig zu sein und zu dem bekannten bei 71° schmelzenden Paranitrobenzylchlorid zu führen.

Ich beabsichtige die für die Bildung genannter Körper günstigsten Bedingungen genauer festzustellen und ihre Derivate, unter welche vor Allem die substituirte Benzylalkohole und Bittermandelöle zu rechnen sind, einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen.

Chemisches Univers.-Laboratorium zu Bonn, d. 10. August 1875.

329. C. Liebermann und O. Fischer: I. Ueber Chrysophansäure.

(Eingegangen am 14. August.)

In einer Abhandlung über Emodin¹⁾ hat der Eine von uns bereits darauf hingewiesen, dass die Chrysophansäure höchst wahrscheinlich

¹⁾ C. Liebermann, diese Berichte, VIII, 970.

nicht wie bisher als ein Derivat des Anthracens, sondern des Methylanthracens zu betrachten sei. Wir haben seitdem diese Frage durch eingehende Versuche mit Sicherheit entschieden.

Vermittelt der Zinkstaubreaction erhält man aus Chrysophansäure einen Kohlenwasserstoff, welcher dem aus Emodin in allen Stücken gleicht. Da uns reichliche Mengen reiner Chrysophansäure zu Gebote standen, so waren wir in der Lage, auch den Kohlenwasserstoff sorgfältiger zu reinigen, als es beim Emodin hatte geschehen können. Aus alkoholischer Lösung wird derselbe in grossen Blättern erhalten, deren Gelbfärbung durch öfteres Umkrystallisiren verschwindet. Der Schmelzpunkt liegt bei 199° — 200° und dies scheint der richtige Schmelzpunkt des Methylanthracens zu sein (Weiler 198° — 201° , Fischer 200°). Die Analyse haben wir unterlassen, da der Unterschied in der Zusammensetzung der fraglichen Kohlenwasserstoffe gering ist, und die von Graebe und dem Einen von uns früher ausgeführten nahe mit Methylanthracen übereinstimmen.

Berechnet $C_{14}H_{10}$.		Gefunden Gr. u. L.	Berechnet $C_{15}H_{12}$.
C	94.38	93.88; 93.92	93.75
H	5.82	5.82; 6.23	6.25.

Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig wurde Anthrachinoncarbonsäure mit den bereits beschriebenen Eigenschaften erhalten. Nach dem Fällen der grünen Lösung mit Wasser wurde die Säure in Ammoniak aufgenommen, durch Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. So wurde sie in gegen 280° schmelzenden kleinen Krystallwäzchen erhalten. Zusammensetzung $C_{15}H_8O_4$. (Gef. 71.3 pCt. C und 3.3 pCt. H; ber. 71.4 pCt. C und 3.2 pCt. H.)

Auch hier wird selbst bei grossem Ueberschuss des Oxydationsmittels nicht aller Kohlenwasserstoff in die Säure übergeführt; ein Theil der Reactionsmasse bleibt in Ammoniak unlöslich und besteht aus Methylanthrachinon und Anthrachinon. Directe Versuche mit Methylanthrachinon ergaben, dass diese Substanz sich gegen Chromsäure vollkommen analog verhält und stets ein Rest sich der Oxydation zu Carbonsäure entzieht.

Sehr charakteristisch für Methylanthracen ist seine Ueberführung in Methylanthrachinon. Man verfährt ganz nach den Angaben des Einen von uns,¹⁾ indem man die Lösung von Methylanthracen in absolutem Alkohol mit starker Salpetersäure versetzt und bis zum Eintritt der heftigen Reaction auf dem Wasserbade erhitzt. Nach der Sublimation und dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielten wir das Methylanthrachinon in rosettenförmig gruppirten Nadeln, deren Schmelzpunkt nicht ganz scharf bei 161 — 163° lag; bei der Analyse

¹⁾ Fischer, diese Berichte VIII, 676.

ergab es die für $C_{15}H_{10}O_2$ berechneten Zahlen (gef. 80.8 pCt. C und 4.5 pCt. H, ber. 81.1 pCt. C und 4.5 pCt. H).

Nach diesen Erfahrungen kann der Zusammenhang der Chrysophansäure mit Methylantracen nicht mehr zweifelhaft sein, und sie muss demnach Bioxymethylantrachinon $C_{15}H_{10}O_4$ und nicht Bioxyanthrachinon $C_{14}H_8O_4$ sein. Den beiden Formeln entspricht ein Unterschied in der Zusammensetzung, indem $C_{15}H_{10}O_4$ 70.87 pCt. C und 3.94 pCt. H, $C_{14}H_8O_4$ dagegen 70.00 pCt. C und 3.33 pCt. H verlangt.

Von der Chrysophansäure liegt eine sehr grosse Anzahl Analysen verschiedener Chemiker vor, welche im Kohlenstoff von 68—70 pCt., im Wasserstoffgehalt von 4.0—4.6 pCt. schwanken. Der niedrigere Kohlenstoffgehalt ist häufig nachweislich durch ungenügendes Trocknen veranlasst, wie dies z. B. Rochleder's spätere gegenüber seinen früheren Analysen zeigen. Gute Zahlen erhält man nur aus zuvor sublimirter Chrysophansäure, wobei wohl eine anders nicht trennbare geringe Verunreinigung zerstört wird. Der gefundene Wasserstoffgehalt stimmt, wie das auch früher von Graebe und dem Einen von uns hervorgehoben wurde¹⁾, durchgehends schlecht mit der Formel $C_{14}H_8O_4$, dagegen gut mit unserer neuen überein.

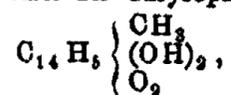
Bei der Analyse sublimirter, dann aus Alkohol umkrystallisirter, bei 130° getrockneter Chrysophansäure erhielten wir:

	Gefunden.			Berechnet $C_{15}H_{10}O_4$.
C	70.87	70.52	70.29	70.87
H	4.12	4.36	4.02	3.94.

Auch die schon von Pilz dargestellte und analysirte Acetylchrysophansäure haben wir nochmals untersucht. Sie bildet glänzende, hellgelbe, schmale Blättchen vom Schmelzpunkt 202—204°, der sich beim wiederholten Schmelzen wohl in Folge geringer Zersetzung der Substanz erniedrigt.

	Gefunden	Berechnet	Gefunden
	L. und F.	für $C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_4$.	Pilz.
C	66.98	67.45	66.81
H	4.16	4.14	4.32.

Dies bestätigt die Formel der Chrysophansäure als



und diese steht daher zum Emodin in derselben Beziehung, wie das Alizarin zum Purpurin. Es ergibt sich hieraus die interessante Thatsache, dass während die Krappwurzel Anthrachinonfarbstoffe enthält, die zu einander in den Beziehungen einer einfachen Oxydationsfolge

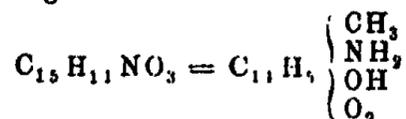
¹⁾ Annalen der Chemie Suppl.-Bd. VII, 307.

stehen, eine ähnliche Reihe in den Hauptfarbstoffen der Rhabarberwurzel von den Homologen des Anthrachinons vorkommt.

Weitere Untersuchungen sollen demnächst darüber entscheiden, ob die aus der Chrysophansäure entstehende Chrysaminsäure noch die Methylgruppe enthält, oder ob dieselbe bei der Oxydation abgespalten wird, wo dieser Säure dann die von Graebe und dem Einen von uns aufgestellte Formel bleiben würde. Die vorhandenen Analysen lassen die Frage noch nicht ganz spruchreif erscheinen.

II. Amide der Chrysophansäure.

Unsre Amidirungsversuche haben wir auch an der Chrysophansäure fortgesetzt. Sie wurde dazu in zugeschmolzenen Röhren mit wässrigem Ammoniak erhitzt. Bei 200° verkohlt zwar ein Theil der Substanz, es bildet sich aber wesentlich Chrysophansäureamid, während bei 150° zwar keine Verkohlung stattfindet, dagegen neben in Lösung befindlichem Chrysophansäureamid der Hauptmasse nach eine zweite in langen dunkeln Nadeln im Rohr ausgeschiedene Verbindung entsteht. Zur Gewinnung des Chrysophansäureamids wird der (aus der Behandlung bei 180—200° erhaltene) Rohrinhalt filtrirt und mit Säure gefällt, doch findet die vollständigere Abscheidung nur bei längerem Stehen statt. Der abfiltrirte Niederschlag wird hierauf einige Zeit mit schwach salzsäurehaltigem Alkohol erwärmt und mit Wasser gefällt. Von unveränderter oder zurückgebildeter Chrysophansäure trennt man durch Barytwasser in der Kälte, wobei das Amid als Bariumsalz mit rother Farbe in Lösung geht, während chrysophansaures Barium unlöslich zurückbleibt. Die aus dem Filtrat mit Säure gefällten gelbbraunen Flocken des Amids erscheinen beim Umkrystallisiren aus Alkohol als kleine, undeutliche, gelbe Blättchen. Sie haben die Zusammensetzung



(gefunden 70.7 pCt. C, 4.4 pCt. H und 5.5 und 5.8 pCt. N;
berechnet 71.2 - C, 4.3 - H und 5.5 pCt. N).

Durch Kochen mit Barytwasser, mit Alkalien oder verdünnten Säuren geht das Amid unter Ammoniakentwicklung in Chrysophansäure zurück.

Doch haben wir bei vielen Analysen nicht die obigen Zahlen, sondern mit steigendem Stickstoff- sinkenden Kohlenstoffgehalt gefunden. Dies rührt von der Existenz einer Verbindung des Amids mit NH_3 her, welche weder durch Lösen in Barytwasser noch durch Fällen mit Salzsäure sicher zersetzt wird; zur Gewinnung des reinen Amids

muss daher die oben angegebene Digestion mit warmem, salzsäurehaltigen Alkohol angewandt werden. Durch hierbei gleichzeitig eintretende theilweise Zersetzung des Amids zu Chrysophansäure wird natürlich die Ausbeute an Amid bedeutend beeinträchtigt.

Das Vorhandensein der NH_3 -Verbindung in der ursprünglichen Fällung zeigt, z. B. folgende Analyse von nicht mit salzsäurehaltigem Alkohol digerirter Substanz:

Berechnet	$\text{C}_{15}\text{H}_9(\text{NH}_2)_3\text{O}_3$	NH_3	Gefunden.
C	66.7		65.4
	5.2		4.6
	10.4		10.9.

Aehnliche Ammoniakverbindungen, bei welchen es durchaus unentschieden bleiben muss, ob man in denselben Ammoniaksalze oder eine besondere Art von Verbindungen zu sehen hat, haben wir bei den Amiden der Farbstoffe wiederholt beobachtet, so beim Alizarinimid ¹⁾ und dem Amid des Purpuroxanthins sowie dem weiter unten beschriebenen Chrysophansäureimid. So eigenthümlich sie erscheinen, so sind sie doch nicht ganz neu; zu ihnen gehört offenbar die von Schunk ²⁾ als Amidochrysaminsäure, von Mulder ³⁾ als Chrysammid bezeichnete, aus der Einwirkung von Ammoniak auf Chrysaminsäure entstehende Substanz. Mit Zugrundelegung der jetzt geltenden Chrysaminsäureformel ist letztere $\text{C}_{14}\text{H}_9(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_2)_3 \cdot \text{NH}_3$ zusammengesetzt; sie bildet gleichfalls ein lösliches Barytsalz und wird durch kalte verdünnte Säuren unverändert gefällt, während starke und warme Säure Chrysaminsäure zurückbildet.

Wirkt wässriges Ammoniak auf Chrysophansäure bei 150° ein, so ist, wie erwähnt, die neben dem Amid gebildete Verbindung in metallisch glänzenden Krystallnadeln im Rohr abgeschieden. Nach dem Auswaschen mit sehr verdünntem Ammoniak wird die Substanz mit Salzsäure angerieben, zur Trennung von Chrysophansäure in kaltem Barytwasser gelöst ⁴⁾ und wieder mit Säure gefällt. Die gelben Flocken verändern zum Zeichen, dass eine wenig stabile Verbindung mit Säure vorübergehend entsteht, beim Auswaschen mit Wasser ihre Farbe zu intensivem Zinnoberroth. Ist die Verbindung nicht aschefrei, so muss sie, da sie sich schwer unkrystallisiren lässt, nochmals mit Salzsäure behandelt werden. Die gefundenen Zahlen entsprechen nahezu der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (gefunden 70.6 pCt. C, 4.6 pCt. H und 10.3 und 10.9 pCt. N; berechnet

¹⁾ Diese Berichte VIII, 387.

²⁾ Ann. d. Chem. Bd. 65, 286.

³⁾ Journ. f. pr. Chem. Bd. 48, 6.

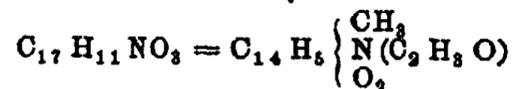
⁴⁾ Die Substanz widersteht bisweilen mechanisch dieser Lösung. Man löst dann zuerst mit Alkali und fällt mit Säure u. s. w.

71.4 pCt. C, 4.7 pCt. H und 11.1 pCt. N), welche sie als die Ammoniakverbindung eines dem Alizarinamid analogen Chrysophansäure-

imids, als $C_{14}H_5 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ NH \cdot NH_2 \\ O_2 \end{array} \right.$ erscheinen lässt. Das freie Imid konnte

jedoch nicht erhalten werden, da, wenn man die Substanz zur Abspaltung des Ammoniaks mit Alkalien oder Säuren behandelt, sie stets unter Wasseraufnahme in Chrysophansäureamid und zuletzt in Chrysophansäure übergeht. Die Chrysophansäure konnte hierbei leicht durch ihr unlösliches Bariumsalz nachgewiesen werden, während der in Barytwasser lösliche Theil nach der Fällung mit Säure u. s. w. die Zahlen des Chrysophansäureamids gab (gefunden 70.5 pCt. C, 4.5 pCt. H und 5.3 pCt. N; berechnet 71.2 pCt. C, 4.3 pCt. H und 5.5 pCt. N). Ob dies Amid mit dem oben erwähnten identisch oder isomer ist, bleibt vorläufig dahingestellt.

Dagegen gelingt es, aus der Ammoniakverbindung des Imids mit Essigsäureanhydrid schon durch Kochen am Rückflusskühler eine Substanz zu erhalten, welche als das acetylrte Imid zu betrachten ist. Sie überraschte uns sehr durch ihre äusseren Eigenschaften, indem sie dem Xylindrin ungemein ähnlich sieht. Sie scheidet sich als in den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum spurenweis lösliches dunkelgrünes Pulver ab. Chloroform löst sehr geringe Mengen; aus der grasgrünen Lösung schied sich die Substanz einmal in hübschen Nadeln von intensivstem, violetten Metallglanz ab. Durch Anwendung von Chloroform kann sie leicht von ihren Beimischungen getrennt werden, und erscheint nach dem Trocknen von schön violett metallglänzender Flächenfarbe. Ihre Analyse führt zur Formel



(berechnet 73.6 pCt. C, 4.0 pCt. H, 5.1 pCt. N; gefunden 73.3, 72.2 und 72.4 pCt. C, 3.7, 3.9 und 3.8 pCt. H, 5.9 und 6.2 pCt. N), deren genauere Deutung späteren Untersuchungen vorbehalten bleibt. Von Natronlauge wird die Verbindung nicht zersetzt; conc. Schwefelsäure löst sie mit braungelber Farbe und zerlegt sie beim Erwärmen zu Chrysophansäure. Ebenso verhält sich Salpetersäure (Unterschiede vom Xylindrin).

Isobuttersäureanhydrid löst beim Kochen Chrysophansäureimidammoniak mit rother Farbe auf, worauf sich blaugrüne Flocken einer jedenfalls analogen Verbindung abscheiden.

Berlin.

Organ. Laboratorium der Gewerbeakademie.

330. C. Liebermann und Fr. Scheiding: Ueber das isomere β -Naphtylamin.

(Eingegangen am 14. August.)

Obwohl zu mehreren der wichtigsten Monosubstitutionsprodukte des Naphtalins bereits das entsprechende Isomere bekannt ist (Sulfosäure, Naphtol, Cyanür, Carbonsäure), so fehlt dasselbe bisher für andere wichtige Glieder wie Brom-, Chlor-, Nitro- und Amidonaphtalin. Aber selbst die bekannten Isomeriefälle bieten das Eigenthümliche, dass sie nur Folge der Umwandlung der beiden isomeren Monosulfosäuren sind, und diese letzteren bisher die einzigen isomeren Naphtalinmonosubstitutionsprodukte darstellen, welche in derselben Reaction gleichzeitig neben einander entstehen. Dies Verhalten des Naphtalins bei der Substitution wäre sogar sehr auffällig, müsste man nicht annehmen, dass sobald nur die anderen Isomeren bekannt sein werden, auch wohl ihr gleichzeitiges Auftreten nachgewiesen werden wird. Aus diesen Gesichtspunkten, dann aber auch zur Prüfung der Anschauungen, welche in einer früheren Arbeit des Einen von uns mit Dittler gewonnen waren hielten wir die Aufsuchung des isomeren Naphtylamins für sehr wünschenswerth.

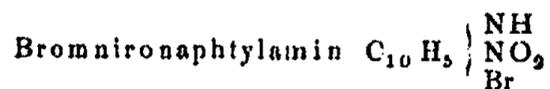
Der Gedankengang für den hierbei einzuschlagenden Weg war folgender. In dem Bromacetnaphtalid stehen sowohl das Brom als die Acetamidgruppe in der α -Stellung, und nach den Erfahrungen am Nitroacetnaphtalid zu schliessen, wahrscheinlich in einem und demselben Kern, in welchem aladann alle α -Stellungen besetzt sind. Verwandelt man Bromacet- in Bromnitroacetnaphtalid so kann deshalb die eintretende Nitrogruppe nur die β -Stellung einnehmen, falls sie sich in den schon substituirten Kern begiebt. Letzteres wird aber dadurch sehr wahrscheinlich, weil in dem so dargestellten Bromnitroacetnaphtalid, wie Biedermann und Remmers zeigten, die Nitrogruppe noch in derselben Weise die Acetamidgruppe beeinflusst, sie nämlich beim Kochen mit Natronlauge durch Hydroxyl ersetzbar macht, wie es beim Nitroacetnaphtalid der Fall ist, bei welchem sich nachgewiesenermaassen beide Gruppen in demselben Kern befinden. Wenn es nun gelingt, in dem Bromnitroacetnaphtalid alle Gruppen bis auf die Nitrogruppe durch Wasserstoff zu resubstituiren, so muss, obige Annahme einmal zugegeben, ein β , d. h. isomeres Nitronaphtalin oder bei dessen Reduction ein isomeres Naphtylamin entstehen.

Obwohl die Durchführung dieses Gedankens nicht ohne praktische Schwierigkeiten gewesen ist, so haben wir doch das vorgesteckte Ziel erreicht und das erwartete Resultat wirklich erhalten.

Es war zunächst zu untersuchen, ob die als Ausgangspunkt dienenden Verbindungen einheitliche seien.

Dies wurde durch sehr oft und in grossem Maassstabe wieder-

holte fractionirte Krystallisationen und Schmelzpunktsbestimmungen sowohl für das Bromacetnaphthalid (Schmp. 192°) wie für das Bromnitroacetnaphthalid (Schmp. 232°)¹⁾, welche beide sehr schön krystallisiren, ausser Zweifel gesetzt.



(gefunden 45.2 pCt. C, 3.0 pCt. H, 10.5 pCt. N und 29.5 pCt. Br
berechnet 44.9 - C, 2.8 - H, 10.5 - N - 30.0 - Br)
wird durch mehrstündiges Erhitzen des Bromnitroacetnaphthalids mit so viel alkoholischem Ammoniak bei 160—170° dargestellt, dass es beim Erkalten das Rohr durchweg in langen orange Nadeln erfüllt. Der Schmelzpunkt liegt bei 200°. Auch von der Einheitlichkeit dieser Substanz haben wir uns durch fractionirte Krystallisationen aus Alkohol überzeugt.

Am meisten Schwierigkeiten bietet die Darstellung des Bromnitronaphtalins, weil dasselbe bei der Darstellung leicht verharzt. Wir fanden zuletzt folgendes Verfahren am zweckmässigsten: Bromnitronaphtylamin wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst und so lange unter Umrühren mit Wasser versetzt bis die vorher dunkelrothgelbe Flüssigkeit hell geworden ist, ohne dass eine wesentliche Wiederauscheidung der Substanz stattgefunden hat. In die gutgekühlte Lösung leitet man salpetrige Säure bis zur Sättigung ein und versetzt die so erhaltene dunkle Flüssigkeit ganz allmählig mit ihrem doppelten Volumen absoluten Alkohols. Die hierbei eintretende sehr stürmische Reaction wird durch Abkühlen gemildert, nach Beendigung derselben der überschüssige Salpetrigäther auf dem Wasserbade verjagt. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer voluminösen Masse kleiner röthlicher Nadeln, welche abfiltrirt und in Alkohol gelöst werden. Diese Lösung siedet mit heissem Wasser bis zur Trübung versetzt, scheidet beim Erkalten das Bromnitronaphtalin in gelblich weissen Nadeln ab.



(gefunden 47.8 pCt. C, 2.8 pCt. H, 31.9 pCt. Br und 6.1 pCt. N
berechnet 47.6 - C, 2.4 - H, 31.8 - Br - 5.6 - N)
bildet bei 131° schmelzende, gut sublimirende, helbgelbliche Nadeln.

Die Reduction wurde durch längeres Kochen mit Zinn und verdünnter Salzsäure bewerkstelligt. Hierbei geht schliesslich alle Substanz in Lösung. Nach dem Versetzen mit überschüssiger Natronlauge wird das Flüchtige mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben.

¹⁾ Die Nitrirung des Bromacetnaphthalids in Eisessig vollzieht sich erst gegen 60—70°.

Aus dem Destillat scheiden sich weisse Blättchen einer Base ab. Sie wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt, ist bromfrei und besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_7N$ (gefunden 83.5 und 84.4 pCt. C, 6.4 und 6.5 pCt. H und 9.5 pCt. N, berechnet 83.9 pCt. C, 6.3 pCt. H und 9.8 pCt. N).

β -Naphthylamin $C_{10}H_7$ } NH_2 krystallisirt in perlmutterglänzenden Plättchen, die bei 112° schmelzen. Es reagirt nicht gegen Lakmuspapier. Es ist leicht löslich in kalter verdünnter Salzsäure; beim Abkühlen warmer concentrirter Lösungen fällt das salzsaure Salz in Blättern aus. Das Platindoppelsalz bildet hellgelbe Blättchen. Aus den Salzen fällt Ammoniak die Base, deren wässrige Lösungen im Gegensatz zu den nicht fluorescirenden Salzlösungen stark blau fluoresciren. Die Acetverbindung krystallisirt aus kochendem Wasser in langgestreckten, benzoësäureähnlichen, glänzenden Blättern, die bei 132° schmelzen.

Das β -Naphthylamin zeigt nicht den charakteristischen Geruch des gewöhnlichen. Während letzteres mit Eisenchlorid, Chromsäure, Oblekalk, salpetrigsäurehaltigem Alkohol und wenig Salzsäure, die bekannten Fällungen und Farbreactionen giebt, zeigt β -Naphthylamin diese Erscheinungen nicht. Genau so verhält sich β -Naphtol dem α -Naphtol gegenüber. Auch der Schmelzpunktsunterschied zwischen β - und α -Naphthylamin liegt in derselben Richtung wie der zwischen β - und α -Naphtol.

Der Schluss des Semesters hat uns vorläufig verhindert, die Salze der Base und ihre Umwandlung in andere β -Naphthalinverbindungen weiter zu studiren.

Berlin.

Organ. Laboratorium der Gewerbeakademie.

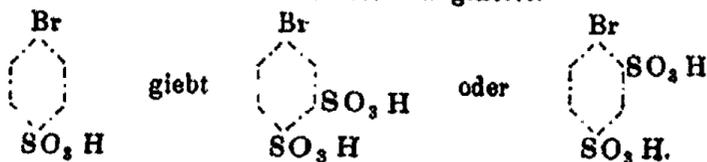
331. E. Nölting: Ueber die Umwandlung von Benzolsulfosäuren in Benzolcarbonsäuren.

(Eingegangen am 16. August.)

Unter Anleitung von Hrn. Prof. V. Meyer hatte ich eine Arbeit über aromatische Sulfosäuren begonnen, deren erste Resultate in diesen Berichten (VII, S. 1308) bereits veröffentlicht sind. Nachdem die gemeinsame Fortführung der Untersuchung durch meinen Eintritt als Assistent in ein anderes Laboratorium unmöglich geworden, hat Hr. Meyer mir nicht nur dieselbe bereitwilligst überlassen, sondern mich auch weiter durch seinen Rath unterstützt, wofür ich ihm meinen besten Dank sage.

Es sei mir gestattet, kurz den Plan und die bis jetzt gewonnenen Resultate der Arbeit ins Gedächtniss zurückzurufen. Zur Zeit des

Beginnes derselben ward die Kalischmelze noch ziemlich allgemein als zu Stellungsbestimmungen brauchbar angesehen; wenigstens waren Umlagerungen bei derselben nur äusserst selten nachgewiesen. Wenn aber die Kalischmelze normal verläuft, so müssen bei der Cyankaliumdestillation Umlagerungen stattfinden, denn Brombenzolsulfosäure und Benzoldisulfosäure liefern einerseits Resorcin, andererseits Terephtalsäure, und Resorcin gehört nach allen Uebergängen der Metareihe an, während Terephtalsäure sicher eine Paraverbindung ist. Eine der beiden in Frage stehenden Reactionen war also jedenfalls für Uebergänge unzulässig. Um zu entscheiden, welche es sei, beabsichtigte ich die Darstellung einer zweiten Benzoldisulfosäure, deren Reactionprodukte mit Kali und Cyankalium Anschluss über die beragte Frage geben mussten. Ausgehend von der einheitlichen Brombenzolsulfosäure (die, wie seither nachgewiesen, bestimmt der Parareihe angehört¹⁾), stellte ich durch Einführung einer zweiten Sulfogruppe eine als einheitlich erkannte Brombenzoldisulfosäure dar, die durch Entbromen eine Benzoldisulfosäure liefern musste, welche die Sulfogruppen in der Ortho- oder Meta-, nicht aber in der Parastellung haben konnte, wenn, wie aus dem Uebergang in Terephtalsäure zu schliessen war, die Brombenzolsulfosäure der Parareihe angehörte.



Lieferte diese neue Benzoldisulfosäure ebenfalls Resorcin, so war die Kalischmelze zu verwerfen; lieferte sie Terephtalsäure, so war es die Cyankaliumdestillation; nur im Falle, wo keines der beiden genannten Produkte entstand, wäre die Frage unentschieden geblieben. Der Versuch ergab einerseits Resorcin, andererseits reine Isophtalsäure, zeigte also in unzweideutiger Weise die Unzulässlichkeit der Kalischmelze. Inzwischen war dieselbe schon durch die eleganten Arbeiten von Fittig und Mager, Limpricht und Berndsén und Ost zur Genüge nachgewiesen.

Benzoldisulfosäure aus Brombenzoldisulfosäure.

Natriumamalgam (5procentiges) zu der wässrigen Lösung des Ba oder Pb-Salzes der Brombenzoldisulfosäure gebracht, nimmt sofort Brom heraus. Die vollständige Entbromung ist jedoch sehr schwer zu erlangen, und man muss verhältnissmässig sehr bedeutende Men-

¹⁾ Sie entsteht nämlich aus Sulfanilsäure; Sulfanilsäure aber liefert einerseits Chinon, andererseits eine Chlorbenzolsulfosäure (identisch mit der aus Chlorbenzol und Schwefelsäure darstellbaren), die durch Behandeln mit Fünffachchlorphosphor glatt in Parabichlorbenzol übergeführt wird.

gen Amalgam in Anwendung bringen. Am besten verfährt man, indem man in die auf 40—45° erwärmte Lösung das Amalgam nach und nach einträgt und von Zeit zu Zeit mit HCl oder H₂SO₄ neutralisirt. Erhitzt man höher, z. B. auf 95—100°, so wird auch die Sulfogruppe theilweise eliminirt, was man an der Entwicklung von schwefliger Säure beim Ansäuern bemerkt; bei 45° ist dies jedoch nicht zu befürchten. Die Prüfung, ob noch Brom in der Säure vorhanden, machte ich folgendermaassen.

Eine Probe der Lösung wurde mit HNO₃ angesäuert das als NaBr vorhandene Brom mit AgNO₃, dann das überschüssige Ag mit H₂S ausgefällt, der Schwefelwasserstoff verjagt, die Lösung eingedampft, mit Soda und Salpeter im Platintiegel geschmolzen und in üblicher Weise auf Br geprüft.

Nachdem das Brom bis auf ganz geringe Spuren eliminirt war, wurde das überschüssige Alkali genau neutralisirt und die Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft. Zuerst schied sich NaCl, respective Na₂SO₄ aus; jedoch war es nicht möglich, das benzoldisulfosaure Natron auch nur annähernd frei von anorganischen Salzen zu erhalten. Um die Säure rein zu erhalten, hätte man aus diesem Gemisch mittelst PCl₅ das Chlorid darstellen müssen und dieses entweder direct mit H₂SO₄ in Säure oder zunächst in Amid und dieses in Säure überführen müssen. Da mir jedoch an der Reindarstellung derselben nicht gelegen war, destillirte ich das scharf ausgetrocknete Salz direct mit ungefähr dem gleichen Gewichte trocknen Blutlaugensalzes. Ich erhielt so ein krystallinisches Cyanür, welches nur mit einer Spur Oel durchtränkt war. Dasselbe wurde durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler verseift, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Thierkohle gekocht, filtrirt, die gebildete Säure mit HCl ausgefällt, abfiltrirt und die in den Mutterlaugen gebliebene mit Aether ausgeschüttet. Beide vereinigt wurden eine Zeit lang mit viel Wasser gekocht, um allfällig gebildete Benzoesäure zu verjagen; in der Hitze lösten sie sich darin vollständig. Die Lösung wurde sodann mit Barytwasser neutralisirt und eingedampft. Nach längerem Concentriren schieden sich erst Häutchen aus die aber nur aus BaCO₃ und geringen Unreinigkeiten bestanden; denn die gesammelten und mit HCl behandelten Häutchen liessen keinen in NH₃ löslichen Rückstand, was auf die Abwesenheit terephtalsäuren Bariums deutete. Bei weiterem Eindampfen schied sich erst wieder Bariumsalz aus, nachdem die Flüssigkeit auf ein sehr kleines Volumen concentrirt war. Es wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit kaltem Wasser fractionirt ausgezogen und aus den verschiedenen Antheilen die Säure ausgefällt. Dieselbe war löslich in heissem Wasser, aus dem sie beim Erkalten in feinen Nadelchen krystallisirte, leicht löslich in Aether und Holzgeist; sie

schmolz, aber erst über 300°. und sublimirte bei weiterem Erhitzen. Diese Eigenschaften charakterisiren sie wohl unzweifelhaft als Isophthalsäure. Zur sicheren Identificirung stellte ich durch Einleiten von trockenem HCl in die Lösung der Säure in reinem Holzgeist den Methyläther dar. Aus Alkohol krystallisirt bildet derselbe feine, weisse Nadeln, die genau bei 64° schmolzen.

Aus allen Auszügen erhielt ich die gleiche Säure, selbst in dem zuletzt zurückgebliebenen Antheil liess sich keine Terephtalsäure nachweisen. Diesem Uebergang zufolge werde ich diese Benzoldisulfosäure zur Unterscheidung von der Terephtalsäure liefernden als Metabenzoldisulfosäure bezeichnen.

Das rohe Natriumsalz der Metabenzoldisulfosäure liefert mit KOH geschmolzen Resorcin, welches durch Chlorkalk, Eisenchlorid und die ausgezeichnete Baeyer'sche Fluoresceïnreaction nachgewiesen wurde. Erwärmt man ferner das Natriumsalz mit PCl₅, so erhält man das Chlorid, welches aus absolutem Aether sich als nach und nach erstarrendes Oel abscheidet. Durch Uebergiessen desselben mit alkoholischem NH₃, wobei starke Erwärmung eintritt, Verjagen des überschüssigen NH₃ und des Alkohols auf dem Wasserbade und Auswaschen des NH₄Cl mit kaltem Wasser erhält man das Amid, welches aus heissem Wasser in schönen, weissen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirt, die bei 227° schmelzen.

Aus der einheitlichen Brombenzoldisulfosäure erhielt Irelan mit Cyankalium Terephtalsäure; Barth und Senhofer bestätigen diese Angabe. Auch ich habe gelegentlich den Versuch mit Blutlaugensalz wiederholt und reine Terephtalsäure ohne eine Spur Isophthalsäure erhalten. Zur Darstellung des Methyläthers suspendirte ich die frisch gefällte Säure in reinem Holzgeist und leitete trockenen Chlorwasserstoff bis zur vollständigen Lösung ein; der Schmelzpunkt des mit Wasser gefällten Aethers lag sofort bei 137°—138°.

Aus chlorbenzoldisulfosaurem Natrium, von dessen Einheitlichkeit und Reinheit ich mich durch Darstellung des bei 51° schmelzenden Chlorids überzeugt hatte erhielt ich ebenfalls reine Terephtalsäure, die durch ihre charakteristischen Eigenschaften und den Schmelzpunkt des Methyläthers identificirt wurde. Die Ausbeute ist eine verhältnissmässig günstige (bis zu 20 pCt., wenn man in Portionen von 10 Grm. arbeitet), so dass sich diese Methode zur Darstellung von Terephtalsäure empfehlen dürfte.

Durch Umkrystallisiren erhielt ich aus rohem benzoldisulfosaurem Kalium (aus Benzoldisulfosäure und rauchender Schwefelsäure) eine Fraction, die mit Blutlaugensalz, wie bei Garrick und Fittig, nur Terephtalsäure lieferte. Das aus derselben dargestellte Amid schmolz bei 210° und schien in heissem Wasser etwas löslicher als dasjenige der Metasäure.

Ich habe somit aus einer reinen und einheitlichen Benzoldisulfosäure nur Isophtalsäure erhalten, aus drei anderen Säuren, von denen zwei (Chlor und Brombenzolsulfosäure) auf Grund anderer Uebergänge der Parareihe zuzählen sind, nur Terephtalsäure erhalten. Dies spricht dafür, dass die Cyankaliumdestillation normal verlaufe. Ehe ich jedoch die Einwirkung des Cyankaliums auf Garrick's Isobrombenzolsulfosäure, die nach Wölz Terephtalsäure liefert und deren Hauptbestandtheil, wie ich gefunden, mit Limpricht's α -Säure (Fp des Amids 153°) identisch ist, eingehend untersucht habe, wage ich nicht, mich bestimmt darüber auszusprechen.

Schliesslich will ich bemerken, dass brombenzoldisulfosaures Natrium, mit Blutlaugensalz destillirt, nicht unerhebliche Mengen eines Cyanürs liefert, aus dem sich vielleicht eine Tricarbonsäure (1, 2, 4) wird erhalten lassen.

Zürich, Prof. E. Kopp's Laboratorium.

332. O. Gürcke: Reindarstellung des Bromacetanilids.

(Eingegangen am 18. August.)

Das bei der Bromirung von Acetanilid entstehende Gemenge von Mono- und Dibromacetanilid (und Tribromanilin, nach Remmers, diese Berichte VII, S. 346) konnte bisher nicht direct getrennt werden. Die Reinigung geschah immer nach Entfernung der Acetgruppe durch die bekannte Methode mit Salzsäure, die in neuester Zeit von Mills (Annal. Bd. 176) verbessert wurde. Bei Gelegenheit einer als Diplomprüfungsarbeit an der Gewerbeakademie in grösserem Maassstabe durchgeführten Untersuchung der rohen Bromacetanilide (aus Acetanilid) auf Isomere, welche übrigens das bemerkenswerthe Resultat ergab, dass neben dem bekannten ein isomeres Monobromacetanilid in dieser Reaction nicht entsteht, gelang es mir, ein leichtes Verfahren ausfindig zu machen, um aus dem Bromirungsprodukt grössere Mengen reinen Monobromacetanilids direct zu erhalten. Das durch langsames Eingiessen des Bromwassers auf in viel Wasser vertheiltes Acetanilid gewonnene Rohproduct stellte abgepresst und getrocknet ein ganz weisses Pulver dar. Es wurde in heissem Alkohol gelöst, welcher nach dem Erkalten in ziemlicher Menge grosse Krystalle abschied, während durch allmähliges Verdunsten der alkoholischen Mutterlauge noch mehrere Fractionen erhalten wurden. Durch nochmaliges Umkrystallisiren der einzelnen aus heissem Alkohol bekam ich die ersten Fractionen in reinen grossen Krystallen, deren Eigenschaften ganz mit den von Körner (Gazz. chim. 1874, Octoberheft) für Monobromacetanilid angegebenen stimmen, während die letzten

Fractionen (9 pCt. der ganzen erhaltenen Menge) sich durch anderes Aussehen, gelbliche Färbung, niedrigeren und ungenauen Schmelzpunkt (143–156°) als ein Gemenge erwiesen. Die weitere Trennung der Letzteren durch fractionirte Krystallisation gelang nicht. Aus den Krystallen der ersten Fractionen wurden nach Entfernung der Acetgruppe durch Kalilauge die Aniline mittelst Salzsäure geschieden. Hierbei fanden sich neben dem octaëdrischen Bromanilin nur noch sehr geringe Mengen von Dibromanilin und kein Tribromanilin. Das Monobromacetanilid zeigte den Schmelzpunkt 165° (Körner giebt 165.4° an) und charakterisirte sich dadurch, sowie durch die Analyse und seine äusseren Eigenschaften als rein. Das aus ihm dargestellte octaëdrische Bromanilin erwies sich bei der Untersuchung und Analyse als vollständig rein.

Ueber die Krystallform des Monobromacetanilids soll später berichtet werden. Es geht hieraus hervor, dass, wenn auch nicht die genaue Trennung des rohen Bromirungsproductes in Mono- und Dibromacetanilid, so doch die Reindarstellung des ersteren durch einfaches Umkrystallisiren aus Alkohol leicht zu bewerkstelligen ist. Das leichter lösliche Dibromacetanilid (vom Schmelzpunkt 146°) bleibt dabei in der Mutterlauge.

Organ. Laborat. d. Gewerbeakademie.

333. Ferd. Tiemann und Wilh. Haarmann: Ueber eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Vanillins in der Vanille.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Nachdem der eine von uns begonnen hatte, das Vanillin für die Zwecke der Industrie auf dem von uns aufgefundenen Wege im grösseren Maassstabe darzustellen, kam es zunächst darauf an, einen sicheren Anhaltspunkt für die Werthbestimmung des neuen Fabrikates zu finden.

Die natürliche Vanille verdankt ihre Anwendung den darin vorhandenen aromatischen Principien, die würzende Kraft derselben ist von der relativen Menge der letzteren abhängig.

Da man nun aus der Identität des Geruchs und Geschmacks mit Recht folgern durfte, dass das Vanillin das alleinige, oder doch allein in Frage kommende, aromatische Princip der Vanille sei, dass mithin in der Vanille nur das Vanillin bezahlt werde, so war die gedachte Aufgabe gelöst, sobald es gelang, das Vanillin quantitativ in der Vanille zu bestimmen.

Allein unter den bis in die jüngste Zeit beobachteten Eigenschaften dieses Körpers war keine einzige, welche eine scharfe, jeden Verlust ausschliessende Trennung desselben von den in einem solchen Falle in Frage kommenden Substanzen (Pflanzenextractivstoffen, Harzen etc.) gestattete und besonders erwies sich eine, wenn auch nur annähernde Scheidung des Vanillins von den in Aether ebenfalls löslichen und zugleich in Wasser und Alkohol nicht ganz unlöslichen Bestandtheilen der natürlichen Vanille als unausführbar. Die letzteren Körper sind es auch gewesen, welche die Darstellung grösserer Mengen reinen Vanillins und damit ein eingehendes Studium desselben verhindert haben, so lange die Vanille die einzige Quelle für die Gewinnung dieser Verbindung war.

Unter diesen Verhältnissen hatten wir auf eine directe quantitative Bestimmung des Vanillins in der Vanille vorläufig verzichten zu müssen geglaubt und gesucht, den Vanillingehalt der natürlichen Vanille auf empirischem Wege festzustellen und denselben namentlich aus der gleichen Wirkung zu erschliessen, welche bestimmte Mengen von Vanillin und natürlicher Vanille bei ihrer Anwendung zum Würzen von Speisen, zum Parfümiren u. s. w. hervorbrachten.

Die hierbei von erfahrenen und geübten Praktikern (Chocoladenfabrikanten, Conditoren, Parfümeuren) erhaltenen Resultate wichen jedoch, selbst wenn man die Bedingungen, unter denen die verschiedenen Versuche angestellt wurden, mit peinlichster Sorgfalt dieselben sein liess, sehr erheblich von einander ab; bald sollte ein Theil Vanillin bei der Bereitung von Vanillespeisen, Vanilleparfums 80, 100 ja 500 Theile der besten mexicanischen Vanille ersetzen können, bald sollte 1 Theil Vanillin nur dieselbe Wirkung wie 20, 10, ja 5 Theile der nämlichen Vanille haben.

Nicht constantere Zahlen wurden erhalten; wenn wir die als Vergleichsobject dienende mexicanische Vanille durch Bourbon- oder Javanaville ersetzen; kurz wir kamen schliesslich zu der Ueberzeugung, dass der empirische Weg uns nicht weiter führe und dass die Geruchs- und Geschmacksnerven zu wenig empfindlich oder doch unter nicht festzustellenden Bedingungen zu ungleichmässig empfindlich sind, um quantitative Schätzungen allein mit ihrer Hülfe ausführen zu können.

Je weiter aber die Fabrikation des Vanillins fortschritt, desto dringender trat die Nothwendigkeit an uns heran, eine Beantwortung für die Frage: „Welchen Werth hat man dem Vanillearoma bisher beigelegt, welchen Preis also hat man dafür bezahlt?“ zu suchen.

Die praktisch gemachten Erfahrungen liessen keinen Zweifel darüber, dass diese Aufgabe nur auf wissenschaftlichem Wege durch Auffindung einer Methode zur quantitativen Isolirung des Vanillins zu lösen sei.

Das Verhalten des Vanillins den verschiedensten Verbindungen

gegenüber wurde daher einer erneuten, genauen Prüfung unterworfen. Die ausgesprochene Aldehydnatur dieses Körpers, welche sich bei jedem neuen damit angestellten Versuche weiter kund gab, rief immer wieder die Hoffnung in uns wach, dass es gelingen möchte, die am meisten charakteristischen Reagentien auf alle einfachen Aldehyde, „die Alkalihydrosulfite“, unseren Zwecken dienstbar zu machen, und diese Hoffnung hat uns in der That nicht betrogen.

Wenn man geschmolzenes oder in möglichst wenig Wasser oder Aether gelöstes Vanillin mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Kalium oder Natrium schüttelt, so beobachtet man allerdings, selbst nach längerem Stehen, durchaus keine Krystallabscheidung; nichtsdestoweniger geht das Vanillin unter diesen Bedingungen mit den Alkalihydrosulfiten eine wohlcharakterisirte, verhältnissmässig sehr beständige Verbindung ein, welche sich von den analog zusammengesetzten Verbindungen der meisten übrigen Aldehyde nur durch grössere Löslichkeit in Wasser unterscheidet. Dass dies der Fall ist, erhellt schon daraus, dass das Vanillin von einer Alkalihydrosulfidlösung weit leichter und in grösserer Menge als von reinem Wasser aufgenommen wird und dass es einer derartigen Lösung durch Schütteln mit Aether nicht mehr entzogen werden kann. In der That erhält man bei vorsichtigem Verdunstenlassen einer Lösung, in welcher Vanillin neben Natriumhydrosulfid vorhanden ist, schliesslich zarte Krystallnadeln, in denen Vanillin, Natrium und schweflige Säure unschwer nachzuweisen sind.

Das Vanillin wird aber einer wässrigen, mit Alkalihydrosulfid im Ueberschuss versetzten Lösung durch Aether nicht nur nicht entzogen, sondern geht auch, wenn eine ätherische Lösung desselben mit einer wässrigen Lösung der zuletzt genannten Salze geschüttelt wird, vollständig in diese über, während keine Spur von anderen, in der ätherischen Lösung neben Vanillin eventuell anwesenden Substanzen, so lange darunter ebenfalls aldehydartige sich nicht befinden, von der Lösung des Alkalihydrosulfits aufgenommen wird.

Die Verbindung von Vanillin mit den sauren schwefligsauren Alkalimetallen ist durch Hinzufügen von Schwefelsäure leicht zu zerstören und die in Freiheit gesetzte schweflige Säure kann durch vorsichtiges Erhitzen fast vollständig ausgetrieben werden, ohne dass ein Verlust an Vanillin eintritt. Schüttelt man die Lösung darauf mit Aether, so geht die gesammte Menge des darin befindlichen Vanillins in diesen über und kann durch Abheben, Abdestilliren oder Verdunstenlassen desselben leicht in völlig reinem Zustande gewonnen werden.

Das Vanillin ist der einzige in der natürlichen Vanille vorkommende Aldehyd.

Nach Feststellung dieser Thatsachen war der Weg gegeben, wel-

chen man bei der quantitativen Bestimmung des Vanillins in der natürlichen Vanille einschlagen musste; man verfährt dabei zweckmässig wie folgt:

30—50 Grm. feingeschnittene Vanille werden in einer grösseren Stöpselflasche mit 1—1½ Liter Aether übergossen und unter häufigem Umschütteln 6—8 Stunden damit in Berührung gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit giesst man die klare Flüssigkeit durch ein Faltenfilter in einen grossen Kolben ab, bringt in die Stöpselflasche von Neuem 800—1000 CC. Aether, schüttelt möglichst oft um, filtrirt nach 1—2 Stunden und wiederholt die Operation des Ausziehens zum dritten Male mit 500—600 CC. Aether. Die nunmehr erschöpften zerkleinerten Vanilleschoten werden mit Hilfe der letzten Aetherantheile möglichst auf das Filter gebracht und hier noch einige Male mit geringen Mengen frischen Aethers ausgewaschen. Sie sind nach dieser Behandlung absolut geruch- und geschmacklos; man darf daher mit Sicherheit darauf rechnen, dass das Vanillin vollständig in Lösung gegangen ist. Die in dem grossen Kolben vereinigten Aetherauszüge werden auf dem Dampfbade bis auf 150—200 CC. abdestillirt.

Den Rückstand bringt man in ein hohes, enges Stöpselglas, fügt 200 CC. eines Gemisches aus gleichen Theilen Wasser und einer nahezu gesättigten Natriumhydrosulfidlösung hinzu und schüttelt, nachdem man den Stöpsel fest aufgesetzt hat, den Inhalt 10—20 Minuten lang kräftig durch. Man muss die Flasche, namentlich bei Beginn des Schüttelns, von Zeit zu Zeit öffnen und während des Schüttelns den Stöpsel mit der Hand fest umfasst halten, um einem Herausschleudern desselben und dem damit stets verbundenen Verlust an Flüssigkeit vorzubeugen.

Nachdem die gelb gefärbte Aetherschicht sich von der fast farblosen wässrigen Lösung scharf gesondert hat, werden beide mittelst eines Scheidetrichters von einander getrennt. Die erstere bringt man in das Stöpselglas zurück und schüttelt sie hierin nochmals während 5—10 Minuten mit 50 CC. concentrirter Natriumhydrosulfidlösung und 50 CC. Wasser tüchtig durch. Die wässrige Lösung wird, wie vorhin erwähnt, von der Aetherschicht getrennt und zusammen mit der bei dem ersten Schütteln erhaltenen in ein reines Stöpselglas gebracht. Hierin wird die nunmehr alles in der angewandten Vanille vorhandene Vanillin enthaltende Salzlösung kurze Zeit mit 180 bis 200 CC. reinem Aether geschüttelt, um geringe Verunreinigungen (Antheile des ursprünglichen Aetherauszuges der Vanille), welche bei den früheren Schütteloperationen in dieselbe gelangt sein können, vollständig zu entfernen. Nachdem man den Aether abermals abgetrennt hat, giesst man die Salzlösung in einen geräumigen Kolben mit langem, nicht zu weitem Halse. Derselbe wird mit einem dreifach durchbohrten Korke verschlossen, in dessen mittlerer Durchbohrung sich ein

nahezu bis auf den Boden reichendes, also in die Flüssigkeit eintauchendes Trichterrohr befindet. Ein zweites ebenso langes Rohr vermittelt die Verbindung des Kolbens mit dem Dampfapparat oder einer Wasserkochflasche, und ein drittes, mit der unteren Fläche des Korkees abschneidendes Glasrohr gestattet, die entwickelte schweflige Säure in ein vorgelegtes Gefäss zu leiten, in welchem sich krystallisirte Soda und etwas Wasser befindet. Zweckmässig schaltet man zwischen diesem Gefässe und dem Zersetzungskolben eine leere Waschflasche ein, um geringe Mengen eventuell übergerissener Flüssigkeit in den Zersetzungskolben zurückbringen zu können.

Benutzt man den vorstehend beschriebenen Apparat, so kann man die Zersetzung der Alkalihydrosulfite durch Schwefelsäure ausführen, ohne im geringsten durch die dabei entwickelte schweflige Säure belästigt zu werden. Man giesst zu diesem Zwecke durch das Trichterrohr allmählich verdünnte Schwefelsäure ein (auf je 100 CC. der angewandten concentrirten Natriumhydrosulfidlösung 150 CC. einer Säure, welche durch Vermischen von 3 Volumtheilen conc. Schwefelsäure und 5 Volumtheilen Wasser erhalten worden ist) und lässt, wenn die Entwicklung von schwefliger Säure geringer wird, Wasserdampf eintreten, um letztere möglichst auszutreiben. Sobald die eingeschaltete leere Waschflasche im Inneren stark beschlägt, unterbricht man die Operation und lässt abkühlen. Der Inhalt des Zersetzungskolbens wird danach in eine gut schliessende Stüpselflasche gebracht und in dieser 3—4 Mal mit nicht zu geringen Mengen Aether (je 400 bis 500 CC.) ausgeschüttelt, welcher alles vorhandene Vanillin aufnimmt. Man trennt den Aether mittelst eines Scheidetrichters von der wässrigen Lösung und destillirt die vereinigten Aetherauszüge in einem grossen Kolben zuletzt sehr vorsichtig (mit wenig Dampf, damit der Kolbeninhalt an keiner Stelle auf mehr als 50—60° C. erwärmt werde) bis auf 15—20 CC. ab. Die zurückbleibende, schwach gelb gefärbte Lösung bringt man auf ein gewogenes Uhrglas, spült mit reinem Aether sorgfältig nach und lässt den Aether bei gewöhnlicher Temperatur vollständig verdunsten. Es krystallisirt dabei, wenn man genau gearbeitet und namentlich ein zu starkes Erhitzen der concentrirten Vanillinlösung vermieden hat, sofort reines, bei 81° C. schmelzendes Vanillin. Dasselbe wird über Schwefelsäure getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu constatiren ist.

Wie ersichtlich, kann bei der obigen Zersetzung stets saures schwefligsaures Natrium wiedergewonnen werden.

Um die Genauigkeit unserer Methode zu prüfen, haben wir zunächst die folgenden Versuche angestellt:

1) 0.417 Grm. reines Vanillin wurden in etwa 200 CC. Aether gelöst. Mit der ätherischen Lösung wurde auf die angegebene Weise

verfahren; man erhielt dabei 0.400 Grm. Vanillin, also 95.92 pCt. der angewandten Menge zurück.

2) 0.508 Grm. reines Vanillin wurden in einem concentrirten ätherischen Auszuge von 60 Grm. natürlicher Vanille, dem man zuvor durch wiederholtes Schütteln mit Natriumhydrogensulfatlösung jede Spur von ursprünglich vorhandenem Vanillin entzogen hatte gelöst. Mit dem so künstlich hergestellten Vanilleextract von bekanntem Vanillingehalt wurde auf die angegebene Weise verfahren; man erhielt dabei 0.502 Grm. Vanillin, also 98.81 pCt. der angewandten Menge zurück.

Berücksichtigt man den geringen Procentgehalt der Vanille an Vanillin, so lässt die Methode in Bezug auf Genauigkeit nichts zu wünschen übrig und entspricht, da sie bedeutende Hilfsmittel nicht erfordert, auch im Uebrigen den Anforderungen, welche man an ein gutes gewichtsanalytisches Verfahren zu stellen berechtigt ist.

Das wiederholte Umgiessen von Flüssigkeiten und das Abheben des Aethers ist ohne jeden Verlust auszuführen, wenn man sorgfältig mit Aether und Wasser nachspült.

Die folgenden Resultate haben wir bei der Untersuchung einiger Proben der im Handel am meisten geschätzten Vanillesorten erhalten; die Proben No. I, II und III verdanken wir der Güte des Hrn. A. Max in Paris, die Probe No. IV, dem äusseren Ansehen nach eine gute Bourbonvanille, ist als beste Vanille von den HH. Rump und Lehnern in Hannover bezogen worden.

No. I. Mexicanische Vanille.

32.257 Grm. Vanille, in der angegebenen Weise behandelt, gaben 0.548 Grm. reines, trockenes Vanillin; die Vanille enthält danach 1.69 pCt. Vanillin.

No. II. Bourbon-Vanille.

29.969 Grm. Vanille, auf die beschriebene Weise behandelt, gaben 0.745 Grm. reines, trockenes Vanillin; die Vanille enthält danach 2.48 pCt. Vanillin.

No. III. Java-Vanille.

32.739 Grm. Vanille, in der angegebenen Weise behandelt, gaben 0.903 reines, trockenes Vanillin; die Vanille enthält danach 2.75 pCt. Vanillin.

No. IV. [Bourbon-Vanille.]

49.441 Grm. Vanille gaben, auf die angegebene Weise behandelt, 0.947 Grm. reines, trockenes Vanillin; die Vanille enthält dannach 1.91 pCt. Vanillin.

Wir haben in gleicher Weise Proben bester Vanille auch von anderen Bezugsquellen, Vanillesorten geringerer Qualität, sowie im Handel befindliche Extracte aus natürlicher Vanille in den Kreis unserer Untersuchung gezogen und setzen die letztere noch fort. Die

ab
le
31
f.
d
ll
te
ni
th
er
4

h
li
10
V
8,
4

bisher erhaltenen Resultate führen uns zu dem Schluss, dass der Vanillengehalt wirklich guter Vanillen zwischen 1.5 und 2.5 pCt. schwankt und dass Bourbon- und Javavanillen meist etwas mehr Vanillin als mexicanische Vanille enthalten.

Es ist nicht uninteressant, sich, gestützt auf die angeführten analytischen Daten, einmal Rechenschaft von den Preisen zu geben, welche für das Vanillearoma in der natürlichen Vanille bezahlt worden sind.

1) 1 Ko. mexicanischer Vanille No. I wurde im Frühjahr dieses Jahres auf dem Pariser Markt mit 208 Rm. bezahlt. Da die Vanille der analysirten Probe nach 1.69 pCt. Vanillin enthält, so kostete ein Grm. Vanillin in derselben 12 Rm. 30 Pf.

2) 1 Ko. Bourbon-Vanille No. II wurde ebendasselbe mit 192 Rm. bezahlt. Da die Vanille der analysirten Probe nach 2.48 pCt. Vanillin enthält, so kostete 1 Grm. Vanillin in derselben 7 Rm. 74 Pf.

3) 1 Ko. Java-Vanille No. III wurde ebendasselbe mit 168 Rm. bezahlt. Da die Vanille der analysirten Probe nach 2.75 pCt. Vanillin enthält, so kostete 1 Grm. Vanillin in derselben 6 Rm. 10 Pf.

4) 1 Ko. Vanille No. IV kostete im April dieses Jahres 240 Rm. (Droguistenpreis). Da die Vanille der analysirten Probe nach 1.91 pCt. Vanillin enthält, so bezahlte man 1 Grm. Vanillin in derselben mit 12 Rm. 56 Pf.

Nimmt man an, dass die untersuchten Vanillen im grossen Durchschnitt 2 pCt. Vanillin enthalten haben, so stellt sich der Preis von 1 Grm. Vanillin in Vanille No. I auf 10 Rm. 40 Pf., in Vanille No. II auf 9 Rm. 60 Pf., in Vanille No. III auf 8 Rm. 40 Pf. (Pariser Marktpreise) und in Vanille No. IV auf 12 Rm. (Droguistenpreis.)

Es ist auffallend, dass die billigeren Bourbon- und Java-Vanillen meist etwas mehr Vanillin als die höher geschätzte mexicanische Vanille enthalten. Ein Grund hierfür konnte nur in den das Vanillin in der Vanille begleitenden Stoffen gesucht werden.

Da die mit Aether vollständig erschöpften Vanilleschoten, wie schon bemerkt, Geruch und Geschmack nicht besitzen, so mussten Substanzen, welche das Aroma in irgend einer Weise beeinflussen sollten, in dem ätherischen Auszuge der natürlichen Vanille vorhanden sein. Wir haben diesen daher nach der zuletzt erwähnten Richtung hin alsbald einer genauen Prüfung unterworfen.

Destillirt man von einem ätherischen Vanilleauszuge, nachdem alles vorhandene Vanillin durch Ausschütteln mit saurem schwefligsaurem Natrium entfernt worden ist, den Aether ab, so hinterbleibt ein gelb gefärbtes, im concentrirten Zustande stechend, widerlich riechendes Oel von fadem, harzartigem Geschmack, welches nach längerem Stehen theilweise krystallinisch erstarrt. Von diesem übelriechenden Oel, welches das Vanillearoma unzweifelhaft mehr

oder weniger modificirt, findet sich nach unseren bisherigen Beobachtungen weit weniger in der Mexico-, als in den Bourbon- und Java-vanillen; es geht daraus hervor, dass man die Vanille nicht ausschliesslich nach der Stärke, sondern auch nach der Reinheit des vorhandenen Aromas geschätzt hat.

Da das, das Vanillin begleitende Oel in Wasser nur wenig löslich ist, auch keinen sehr ausgesprochenen Geschmack besitzt, so wird es wesentlich nur in der Parfümerie, weit weniger bei dem Würzen von Speisen einen nachtheiligen Einfluss ausüben, und es folgt daraus, dass Chocoladenfabrikanten, Conditoren u. s. w. mit grösserem Vortheil die etwas hochprocentigeren Java- und Bourbon-Vanillen, als die theureren, wenn auch reiner riechenden Mexicovanillen anwenden werden.

Wir beabsichtigen, die chemische Untersuchung des obigen Oeles fortzusetzen.

Was nun die geringeren Qualitäten der genannten, verschiedenen Ländern entstammenden Vanillesorten anbelangt, so ist deren Vanillingehalt ein sehr wechselnder, oft sehr niedriger. In den meisten Fällen steht der geringere Preis derselben in gar keinem Verhältnisse zu dem weniger vorhandenen Vanillin so zwar, dass man im Allgemeinen das Vanillearoma in den billigeren Vanillesorten am theuersten bezahlt.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass Verfälschungen sich leicht kundgeben, wenn man die Vanille in der angegebenen Weise untersucht. Man erhält in einem solchen Falle wenig oder gar kein Vanillin und die Substanzen, welche man zum Parfümiren der Vanille benutzt hat (Benzoeharz etc.), sind in dem ätherischen, von Vanillin befreiten Auszuge meist unschwer zu entdecken.

Die obige Methode kann aber auch mit Vortheil bei der Isolirung anderer Aldehyde in Anwendung gebracht werden und ermöglicht namentlich eine sehr scharfe Trennung von Aldehyden und Säuren, welche bei Oxydationen organischer Körper so häufig neben einander entstehen, in allen Fällen, wo beide Verbindungen in Aether leicht löslich sind. Nur da, wo Ketone oder hochconstituirte phenolartige Substanzen in's Spiel kommen, wie z. B. bei der Oxydation von Buchenholztheerkreosot u. s. w., resultiren, da die genannten Verbindungen theilweise oder ganz in die Lösung des Natriumhydrosulfits übergehen, nicht sofort reine Aldehyde.

li
ei
n
y
er
y
d
g
r
36
g

of
be
hu
re
i
m
oc
li
ni
w

334. Ferd. Tiemann: Ueber eine synthetische Bildungsweise des Vanillins und einige durch Reduction des letzteren darstellbare Verbindungen. (Hydrovanilloin und Vanillylalkohol.)

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLVI; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit ¹⁾ habe ich der Gesellschaft eine Mittheilung über die Darstellung von Vanillinsäure aus Coniferin gemacht. Es war mir damals nicht gelungen, die Bildung dieser Säure direct bei der Oxydation des Vanillins nachzuweisen. Als später die Seite 1118 beschriebene Methode gestattete, selbst Spuren von Säure von grösseren Mengen gleichzeitig vorhandenen Aldehyde zu trennen, konnte mit Leichtigkeit constatirt werden, dass oxydirende Agentien auch Vanillin direct, wenngleich nur langsam und theilweise, in die entsprechende Säure überführen und dass diese Umwandlung noch am schnellsten und vollständigsten erfolgt, wenn man fein vertheiltes feuchtes Vanillin längere Zeit der Einwirkung der Luft preisgibt. Immerhin ist die Menge der auf die eine oder andere Weise sich bildenden Säure so gering, dass sie durch blosses Umkrystallisiren nicht zu isoliren ist und daher bei den früheren Versuchen nicht wohl aufgefunden werden konnte.

Die directe Bildung von Vanillinsäure aus Vanillin ist jedoch insofern interessant, als dadurch der letzte Zweifel an der Zusammengehörigkeit dieser Verbindungen gehoben wird.

Die Vanillinsäure wurde durch die Analyse und durch die bei 140—154° unter der Einwirkung concentrirter Salzsäure erfolgende Zersetzung derselben in Chlormethyl und Protocatechusäure als Monomethylprotocatechusäure erkannt. Sie wird durch mehrstündiges Digeriren mit Jodmethyl und Kaliumhydrat (man wendet auf 1 Mol. Vanillinsäure 2 Mol. Methyljodid und 2 Mol. Kaliumhydrat an) bei 140° und nachheriges Verseifen des zunächst gebildeten Säureäthers in reine bei 174° (uncorr.) schmelzende Dimethylprotocatechusäure übergeführt.

Das Calciumsalz der Vanillinsäure liefert, wenn man dasselbe gemengt mit Calciumhydrat der trocknen Destillation unterwirft, reines bei 200° siedendes Guajacol, welches in allen Eigenschaften mit dem aus Brenzcatechin synthetisch dargestellten und dem aus Buchenholzteercreosot isolirten Guajacol übereinstimmt. Zum Ueberfluss wurde die Dampfdichte des aus Vanillinsäure gewonnenen Guajacols genommen; es ergab sich dabei die folgende Zahl:

Dampfdichte auf Wasserstoff bezogen.

Berechnet:	Gefunden:
62.00	62.92.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 509.

Durch diese Versuche wird die Auffassung der Vanillinsäure als Monomethylprotocatechusäure von Neuem bestätigt.

• Schon in der früheren Mittheilung ist erwähnt¹⁾, dass ich in Gemeinschaft mit Hrn. C. Reimer die Vanillinsäure unter den Zersetzungsproducten, welche die Dimethylprotocatechusäure bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre bei 130—140° liefert, aufgefunden habe. Da die Dimethylprotocatechusäure aus Protocatechusäure, diese aus Paroxybenzoësäure, die letztere aus Phenolkalium und Kohlensäure u. s. f. aufgebaut werden kann, so fehlte für die Synthese des Vanillins nur noch die Rückwärts- umwandlung von Vanillinsäure in Vanillin aldehyd. Ich habe mich daher alsbald bemüht, auch diese anzuführen.

Eine Lösung gleicher Mol. von vanillinsaurem und ameisensaurem Calcium wurde zu diesem Zwecke auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand durch Zerreiben im Mörser innig gemischt. Unterwirft man die gepulverte Masse in kleinen Portionen von je 2 bis 3 Gr. der trocknen Destillation, so erhält man ein öliges, nach Guajacol riechendes, nicht erstarrendes Destillat. Dieses wurde mit Aether stark verdünnt und mit einer concentrirten wässrigen Lösung von saurem schwefligsauren Natrium geschüttelt. Letztere gab nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure an Aether Vanillin ab, welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser in völlig reinem Zustande gewonnen werden konnte. Dasselbe wurde durch den charakteristischen Geruch und Geschmack, sowie den bei 81° liegenden Schmelzpunkt zweifellos als solches erkannt.

Die ätherische durch Schütteln mit Natriumhydrosulfit erschöpfte Lösung hinterliess bei dem Abdestilliren des Aethers Guajacol.

Die Ausbeuten an Vanillin waren stets sehr gering. Nur etwa 2 pCt. der angewendeten Vanillinsäure wurden in der angegebenen Weise umgewandelt, der Rest zu Kohlensäure und Guajacol zersetzt. Nichtsdestoweniger zeigt die obige Bildungsweise des Vanillins, dass letzteres hinfort der Klasse der synthetisch darstellbaren organischen Verbindungen zuzuzählen ist.

Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande auf Vanillin.

Die den aromatischen Aldehyden entsprechenden Alkohole hat man aus ersteren bislang auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt, indem man die Aldehyde entweder längere Zeit mit alkoholischer Kalilauge kochte, wobei sie gewöhnlich zu Säure und Alkohol zerlegt werden, oder indem man Wasserstoff im Entstehungszustande darauf einwirken liess.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 514

se
e
cc
ri
ls
iz
iz
i
ir
en
"
u
8
ai
re
er
en
lt
le
v

Der erstere Weg führt bei dem Vanillin ebensowenig wie bei dem ähnlich zusammengesetzten Salicylaldehyd zum Ziele; beide Verbindungen bleiben bei dem Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wesentlich unverändert und liefern nur geringe Mengen harziger, nicht definirbarer Producte.

Durch Wasserstoff *in statu nascendi* wird Salicylaldehyd, wie ich mich durch wiederholt angestellte Versuche überzeugt habe, gerade auf in den schon von Reinecke und Beilstein ¹⁾ auf diesem Wege dargestellten Salicylalkohol (Saligenin) umgewandelt; die meisten übrigen Aldehyde liefern aber in diesem Falle neben dem correspondirenden Alkohol isomere intermediäre, zwischen Alkohol und Aldehyd stehende Verbindungen (Hydrobenzoin, Isohydrobenzoin, Hydropiperoin, Isohydropiperoin u. s. w.). Der einzige gut charakterisirte, bis jetzt bekannte, im Benzolkern hydroxylierte Alkohol der aromatischen Reihe, das Saligenin, ist nur in alkalischer oder neutraler Lösung beständig und wird in saurer Lösung unter Wasserabspaltung sofort zu einem Saliretin genannten Harze zersetzt. Auf ein gleiches Verhalten musste ich bei dem aus Vanillin entstehenden Alkohol gefasst sein und wandte daher ein alkalisches Reductionsmittel an.

Vanillin, mit Wasser oder stark verdünntem Alkohol übergossen, löst sich bei dem Hinzufügen von Natriumamalgam in kurzer Zeit zu einer anfangs rothen, nach einigen Tagen hellgelb werdenden Flüssigkeit auf. Man setzt von Zeit zu Zeit kleine Mengen frischen Natriumamalgams hinzu und lässt die Lösung unter häufigem Umschütteln 8—10 Tage damit in Berührung. Nach Verlauf dieser Zeit wird eine nicht zu kleine Probe der Flüssigkeit angesäuert, unbeschadet des dadurch entstehenden Niederschlags mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung mit Natriumhydrosulfit behandelt. Erst wenn sich in letzterem keine Spur von Vanillin mehr nachweisen lässt, operirt man weiter.

Hydrovanilloin.

Die hellgelb gefärbte, von dem Quecksilber durch Abfiltriren getrennte Lösung wird in diesem Falle vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis sie völlig neutral geworden ist. Noch ehe dieser Punkt ganz erreicht ist, geht die hellgelbe Farbe der Flüssigkeit in eine schwach rothe über, und zugleich beginnen weisse prismatische Krystalle sich in grösserer Menge auszuscheiden. Nach 6—8 Stunden, sobald die Krystallisation sich nicht mehr vermehrt, wird die neue Verbindung abfiltrirt und durch Waschen mit Wasser von der anhaftenden Salzlösung befreit. Sie ist unlöslich in Aether, nahezu unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heissem Wasser und siedendem Alkohol und krystallisirt aus letzterem beim Erkalten in

¹⁾ Reinecke und Beilstein, Ann. Chem. Pharm. CXXVIII, 179.

dicken, wengleich sehr kleinen Prismen. Sie löst sich dagegen leicht in verdünnter Kali- oder Natronlauge, schwieriger in Ammoniak, und wird aus diesen Lösungen beim vorsichtigen Ansäuern unverändert wieder abgeschieden.

Die völlig reine Verbindung schmilzt bei $222-225^{\circ}$ (uncorr.) unter Bräunung und Zersetzung. Die Zusammensetzung derselben wird nach den damit angestellten Elementaranalysen am besten durch die Formel $C_{16}H_{18}O_6$ wiedergegeben; sie ist danach durch Zusammentreten von 2 Mol. Vanillin, denen sich 2 Wasserstoffatome hinzudaddirt haben, entstanden und muss, da sie in demselben Verhältnis zu Vanillin wie Hydrobenzoin zu Benzaldehyd steht, Hydrovanilloin genannt werden.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

		Berechnet.	Gefunden.	
C_{16}	192	62.74 pCt.	62.51.	62.76 pCt.
H_{18}	18	5.88 -	6.01.	6.07 -
O_6	96	31.38 -	—	—
	306	100.00.		

Das Hydrovanilloin nimmt in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure eine glänzend grüne Farbe an und wird darauf zu einer rothvioletten Flüssigkeit gelöst.

Vanillylalkohol.

Die von dem Hydrovanilloin abfiltrirte, völlig neutrale Flüssigkeit wird mehrfach mit Aether ausgeschüttelt. Von den vereinigten Aetherauszügen wird der grösste Theil des Aethers auf dem Dampfbade abdestillirt, den Rest lässt man bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Es hinterbleibt dabei ein hellgelb gefärbtes Oel, welches leicht löslich in Aether, Alkohol und warmem Wasser ist und durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Ausschütteln mit Aether von Spuren darin vorhandener harziger Verunreinigungen befreit werden kann. Bei längerem Stehen über concentrirter Schwefelsäure erstarrt die Verbindung zu einer krystallinischen Masse, welche ich jedoch bis jetzt noch nicht völlig trocken habe erhalten können.

Eine wässrige Lösung derselben scheidet beim Hinzufügen von verdünnten Mineralsäuren ein weisses, in Wasser fast unlösliches, in Aether schwer lösliches Harz ab. Die Substanz verhält sich in dieser Beziehung fast genau wie Saligenin, nur tritt die fragliche Verharzung etwas langsamer als bei diesem ein.

Von concentrirter Schwefelsäure wird der Körper sofort verharzt und darauf mit rothvioletter Farbe gelöst.

Die Bildungsweise, die Löslichkeitsverhältnisse und das chemische Verhalten der neuen Verbindung lassen keinen Zweifel darüber, dass dieselbe der dem Vanillin entsprechende Alkohol ist.

Ich habe eine Verbrennung des Vanillylkohols unterlassen, weil ich denselben, wie schon bemerkt, bis jetzt nur als krystallinisch erstarrte Masse und nicht in Gestalt wohlausgebildeter, leicht völlig zu trocknender Krystalle gewonnen habe. Die Zusammensetzung des Vanillylkohols ist von der des Vanillins und der hier in Frage kommenden Zwischenproducte zu wenig verschieden, als dass die Elementaranalyse desselben, so lange in der zu analysirenden Probe noch Spuren von Wasser zugegen sind, zu Zahlen führen wird, welche in dem vorliegenden Falle irgend einen weiteren Anhalt gewähren können.

Der Vanillylkohol ist nicht destillirbar, sondern zersetzt sich bei höherer Temperatur. Das bei Einwirkung verdünnter Säuren daraus sich bildende Harz wird höchst wahrscheinlich durch Wasserabspaltung entstanden und dem Saliretin analog zusammengesetzt sein; es ist in diesem Falle Vanilliretin zu nennen.

Nach den bisherigen Beobachtungen krystallisirt Vanillylkohol am besten bei möglichst niedriger Temperatur; ich habe daher die weitere Untersuchung desselben bis zum Winter verschoben.

Wenn man die ursprüngliche, durch Ausschütteln mit Aether von Vanillylkohol befreite Lösung zur Trockne verdampft, die zurückbleibende bräunlich gefärbte Salzmasse mit Alkohol auskocht und den letzteren verdunstet, so erhält man einen krystallisirten Rückstand, in welchem sich Hydrovanilloin und, wie es scheint, ausserdem noch eine in Alkohol leichter lösliche, vielleicht mit Hydrovanilloin isomere Verbindung befindet. Die Untersuchung der letzteren ist zur Zeit noch nicht abgeschlossen.

Die genannten durch Reduction des Vanillins entstehenden Substanzen besitzen sämmtlich einen charakteristischen, von dem des Vanillins zwar verschiedenen, aber doch an letzteres erinnernden Geruch und werden bei Einwirkung oxydirender Agentien leicht in Vanillin zurückverwandelt.

335. Ferd. Tiemann: Ueber Coniferylalkohol, das bei Einwirkung von Emulsin auf Coniferin neben Traubenzucker entstehende Spaltungsproduct, sowie Aethyl- und Methylvanillin.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLVII; vorgelesen in der Sitzung v. Verf.)

Das nach der Formel $C_{16}H_{22}O_8$ zusammengesetzte Coniferin¹⁾ zerfällt bei der Einwirkung von Emulsin unter Wasseraufnahme in Traubenzucker und eine krystallisirte Verbindung, welche nach der soeben angeführten Bildungsweise und den nachfolgenden bei der Analyse derselben erhaltenen Zahlen nur nach der Formel $C_{10}H_{12}O_8$ zusammengesetzt sein kann.

¹⁾ Ferd. Tiemann und Wilh. Haarmann, . Berichte VII, 698.

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C ₁₀	120	66.66	66.34	66.70	66.54	66.26
H ₁₂	12	6.66	7.06	6.99	7.05	7.04
O ₃	48	26.68	—	—	—	—
		100.00.				

Dass aber die obige Formel auch die Molecularformel der fraglichen Substanz ist, darf schon aus dem niedrigen, auf eine einfache Constitution hindeutenden Schmelzpunkt derselben (er liegt bei 74—75°) und besonders aus der Thatsache, dass die Verbindung bei der Oxydation als einzige Zersetzungsproducte Vanillin (Methylprotocatechualdehyd) Protocatechusäure und Essigsäure liefert, gefolgert werden. Die Substanz muss aus diesem Grunde auch von einem Vanillinrest

$C_6H_3 \begin{cases} OCH_3 \\ O \\ C \end{cases}$ abgeleitet werden, in welchem die Angriffspunkte des

Benzolkerns sich, wie im Vanillin selbst, in den Stellungen der Protocatechusäure befinden. Das Spaltungsproduct muss ferner bei der Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure Jodmethyl abspalten, welches durch Zersetzung der im Vanillinrest vorhandenen Methoxylgruppe entsteht. Im letzteren Falle erhält man aber, wie ich schon früher in Gemeinschaft mit Hrn. Haarmann¹⁾ nachgewiesen habe, nicht nur Methyljodid, sondern neben diesem auch Aethyljodid. Dieses konnte nach den vorliegenden Erfahrungen nicht wohl anders als durch Zersetzung eines Aethoxylrestes entstanden sein. Nimmt man auch Aethoxyl in der obigen nach der Bruttoformel C₁₀H₁₂O₃ zusammengesetzten Verbindung an, so kann die Constitution derselben

nur durch die Formel: $C_6H_3 \begin{cases} OCH_3 \\ OC_2H_5 \\ COH \end{cases}$ wiedergegeben werden; sie ist

danach als Aethylvanillin anzusprechen.

In gleicher Weise, wie ich die aus den zuerst erhaltenen Resultaten gefolgerte Constitution des Vanillins durch ein Studium der Abkömmlinge desselben und synthetische Versuche geprüft habe, bemühte ich mich, auch bei dem Spaltungsproduct das Ergebniss der soeben angeführten Schlussfolgerungen einer weiteren Controle auf experimentellem Wege zu unterwerfen und versuchte in diesem Falle sofort, das Spaltungsproduct aus dem Vanillin wieder aufzubauen.

Aethylvanillin (Aethylmethylprotocatechualdehyd).

Nach in der letzten Zeit im hiesigen Laboratorium mehrfach gemachten Erfahrungen ist der Wasserstoff in Phenolhydroxylgruppen

¹⁾ Ferd. Tiemann und Wilh. Haarmann, d. Berichte VII, 608.

im Allgemeinen weit leichter und schon bei niederer Temperatur durch Methyl, Aethyl etc. zu ersetzen, als man bisher angenommen hat; bei der Darstellung des Aethylvanillins wurde daher der folgende Weg eingeschlagen:

Man löst gleiche Moleküle von Vanillin und Kaliumhydrat in wenig Weingeist auf und verdampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne. Das Kaliumsalz des Vanillins bleibt dabei als krystallinische, wenn trocken, hellgelbe Masse zurück, welche sich mit rother Farbe in Wasser und Alkohol auflöst.

Das trockene Kaliumsalz wird in einem Kolben mit absolutem Alkohol übergossen und mit überschüssigem Jodäthyl am Rückflusskühler gekocht. Schon nach kurzer Zeit krystallisiert Jodkalium aus und nach 3—4 Stunden ist die Umsetzung eine vollständige geworden. Man destillirt darauf das nicht angegriffene Jodäthyl und den grössten Theil des Alkohols auf dem Wasserbade ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser, um das gebildete Kaliumjodid zu lösen und schüttelt das Ganze mit Aether aus. Ein bei dem Wasserzusatz ausgeschiedenes schweres Oel wird von letzterem rasch aufgenommen. Man hebt den Aether ab und entfärbt ihn möglichst durch Thierkohle. Bei dem langsamen Verdunsten desselben scheiden sich lange prismatische, oft auch grosse tafelförmige Krystalle meist von rein weisser Farbe ab. Dieselben sind durch Schütteln mit heissem Wasser, wobei sie zu einem hellgelben Oele schmelzen, leicht von geringen Mengen unverändert gebliebenen Vanillins zu trennen. Ist das Oel dunkel gefärbt, so löst man es in wenig Aether wieder auf und schüttelt die concentrirte ätherische Lösung mit saurem schwefligsauren Natrium. Letzteres nimmt die neue Verbindung leicht auf. Nach dem Zerstören des Natriumhydrosulfits durch Schwefelsäure krystallisiert dieselbe in völlig farblosen Prismen wieder aus. Dieselben sind leicht löslich in Aether und Alkohol, fast unlöslich in kaltem und sehr wenig löslich in heissem Wasser. Die Verbindung schmilzt in reinem Zustande bei 64—65°, erstarrt wieder bei 62—61° und ist unzersetzt sublimirbar. Sie ist nach ihrer Bildungsweise und den davon gemachten, hierunter angeführten Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen unzweifelhaft

Aethylvanillin, also nach der Formel $C_6H_3 \begin{matrix} OCH_3 \\ | \\ OC_2H_5 \\ | \\ COH \end{matrix}$ zusammengesetzt.

Bei den Elementaranalysen wurden folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C ₁₀	120	66.66	66.74	66.39	66.48
H ₁₂	12	66.6	7.11	6.91	6.75
O ₃	48	26.68	—	—	—
	180.				

Aethylvanillin ist in verdünnter Kali- oder Natronlauge nicht löslicher als in Wasser; Lösungen desselben in Wasser oder verdünntem Weingeist werden durch verdünnte Mineralsäuren nicht afficirt. Concentrirte Schwefelsäure giebt damit keine Reaction, sondern löst die Substanz unverändert mit schwach gelber Farbe auf. Bei Einwirkung concentrirter Salpetersäure werden leicht Nitrosubstitutionsproducte der Verbindung erhalten.

Aethylvanillinsäure (Aethylmethylprotocatechusäure).

Durch oxydirende Agentien wird Aethylvanillin glatt in reine bei 193—94° (uncor.) schmelzende Aethylvanillinsäure übergeführt, welche durch die damit angestellten Elementaranalysen unschwer als solche erkannt wurde. Gräbe und Borgmann¹⁾ haben eine Aethylmethylprotocatechusäure schon vor einigen Jahren bei der Oxydation von Aethyleugenol erhalten und Erlenmeyer und Wassermann²⁾ haben die so gebildete Säure neuerdings wieder untersucht. Hr. Matsumoto hat die Güte gehabt, die letztere Säure für mich darzustellen; bei einem Vergleich derselben mit der aus Aethylvanillin gewonnenen Aethylmethylprotocatechusäure konnte keinerlei Verschiedenheit aufgefunden werden; die auf verschiedenen Wegen entstandenen Verbindungen sind danach identisch.

Coniferylalkohol.

Das vorstehend beschriebene synthetisch dargestellte Aethylvanillin ist in seinen äusseren Eigenschaften und seinem chemischen Verhalten von dem Spaltungsproduct des Coniferins durchaus verschieden. Letzteres schmilzt erst bei 74 und 75° (also 10° höher) und ist weit schwieriger krystallisirt zu erhalten. Aus Lösungen desselben in Wasser und verdünntem Weingeist scheiden verdünnte Mineralsäuren sofort eine weisse, nach Art der Harze zwischen 150—60° erweichende amorphe Verbindung ab, welche auch direct aus dem Coniferin, beim Kochen einer wässerigen Lösung des letzteren mit verdünnten Säuren, gewonnen werden kann und bislang für ein polymerisirtes Spaltungsproduct gehalten wurde.

Das krystallisirte Spaltungsproduct ist in verdünnter Kali- oder Natronlauge leicht löslich und scheidet sich bei raschem Eindampfen dieser Lösungen als gelbes Oel wieder ab. Verdünnte Säuren fällen aus der alkalischen Lösung selbst bei dem vorsichtigsten Neutralisiren nicht die unveränderte, sondern die amorphe Verbindung, welche von überschüssigem Alkali leicht wieder aufgenommen wird.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird sowohl das krystallisirte,

¹⁾ Gräbe und Borgmann, Ann. Chem. Pharm. CLVIII, 282.

²⁾ Erlenmeyer, Sitzungsberichte der k. Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München 1857, Heft I, 119.

als auch das amorphe Spaltungsproduct zunächst roth gefärbt und darauf mit rothvioletter Farbe gelöst; durch concentrirte Salpetersäure werden beide Verbindungen, je nach den verschiedenen Bedingungen, unter denen die Einwirkung erfolgt (Concentration der angewandten Säure, Einwirkung bei höherer oder niederer Temperatur), entweder vollständig zerstört oder in Pikrinsäure übergeführt. Bei Einwirkung von Oxydationsmitteln in saurer oder alkalischer Lösung werden beide, obschon nur langsam und unvollständig zu Vanillin oxydirt, nie konnte in einem solchen Falle das Auftreten von Aethylvanillinsäure beobachtet werden.

Das Spaltungsproduct kann nach diesem durchaus abweichenden Verhalten nicht länger als Aethylvanillin aufgefasst werden; es ist mit letzterem allerdings isomer, auch ist im Molecul desselben un-

zweifelhaft ein Vanillinrest $C_6H_3 \begin{matrix} OCH \\ O \dots \\ C \dots \end{matrix}$ enthalten, aber die dieses

Molecul ausserdem noch zusammensetzenden Elemente müssen in anderer Weise als der hisher angenommenen, gruppirt sein.

Aus den in letzterer Zeit von den verschiedensten Seiten gemachten Beobachtungen darf man als Regeln ableiten, dass Seitenketten in rein anisolartigen Verbindungen (z. B. Anethol, Methyleugenol, Aethylvanillin etc.) mit gleicher Leichtigkeit und ebenso vollständig, d. i. bis zu direct an dem Benzolkern haftenden Aldehyd- COH oder Carboxylgruppen CO OH, oxydirt werden, wie in Substanzen, bei denen die Seitenketten mit einem nicht modificirten Benzolrest verbunden sind (z. B. Toluol, Xylol, Zimmtsäure u. s. f.), dass dagegen eine gleiche Oxydation bei Verbindungen, welche eine oder mehrere Phenolhydroxylgruppen enthalten, entweder gar nicht oder doch nur langsam und unvollständig eintritt (z. B. Kresol, Kreosol, Orcin, Eugenol, Vanillin u. s. w.); dass ferner die erste Klasse von Verbindungen bei Einwirkung von concentrirter Salpetersäure leicht Nitrosubstitutionsproducte der unveränderten oder der durch obige Säure in der Seitenkette oxydirten Verbindungen liefert (z. B. Methylkresole, Anethol, (Nitroanisäure) Aethylvanillin u. s. w.); während phenolartige Substanzen nur bei Anwendung sehr verdünnter Salpetersäure und strenger Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln einfache Nitroderivate geben (z. B. Salicylsäure, Paroxybenzoesäure u. s. f.) und entweder vollständig zerstört (z. B. Eugenol, Protocatechusäure u. s. w.) oder in Pikrinsäure übergeführt werden (z. B. Salicylsäure und Methylprotocatechusäure, so wie Vanillin, die beiden letzteren nach im hiesigen Laboratorium gemachten Beobachtungen), wenn man concentrirte Salpetersäure darauf einwirken lässt.

Das Verhalten des Coniferinspaltungsproductes gegen Salpetersäure und bei der Oxydation ist, von diesen Gesichtspunkten aus be-

trachtet, ganz das einer phenolartigen Verbindung; ich habe daher alsbald Schritte gethan, um die Frage, ob eine freie Phenolhydroxylgruppe in dem Molecul desselben vorhanden ist oder nicht, definitiv zu entscheiden.

Das Spaltungsproduct musste in diesem Falle noch im Stande sein, Salze zu bilden. Nun ist bereits erwähnt, dass dasselbe sich in verdünnter Kali- oder Natronlauge zwar mit Leichtigkeit löst, sich aber bei dem schnellen Verdunsten dieser Lösungen als Oel wieder abscheidet. In dem letzteren Verhalten glaubten Haarmann und ich einen wesentlichen Stützpunkt für die Annahme, dass die Verbindung eine rein anisolartige sei, gefunden zu haben. Bei den erneuerten Versuchen zeigte sich jedoch, dass wohl charakterisirte, krystallisirte Kalium- und Natriumsalze des Spaltungsproductes entstehen, wenn man Lösungen desselben in verdünnter Kali- oder Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur und vermindertem Druck langsam verdunsten lässt. Auch ein krystallisirtes Ammoniaksalz kann erhalten werden.

Das Spaltungsproduct wird, wie früher mitgetheilt ¹⁾, aus dem Coniferin zunächst als gelbes Oel gewonnen, welches schwierig und erst nach längerer Zeit krystallisirt. Wenn man dieses Oel mit sehr starkem, wässrigem Ammoniak übergiesst, so erstarrt dasselbe unter Wärmeentwicklung sofort zu einer hellgelben, strahlig krystallinischen Masse, dem oben erwähnten Ammoniaksalze. Dasselbe löst sich leicht mit gelbgrüner Farbe in Wasser auf und diese Lösung setzt, wenn man sie einige Zeit in offenen Gefässen stehen lässt, indem das Ammoniak daraus verdampft, schöne, fast farblose, absolut stickstofffreie Krystalle der ursprünglichen Verbindung ab. Es ist dies der beste Weg, dieselbe krystallisirt und rein zu erhalten.

Die Unbeständigkeit des Ammoniaksalzes ist nicht auffallend, da die Ammoniumverbindungen auch der übrigen Phenole nur sehr ephemere sind.

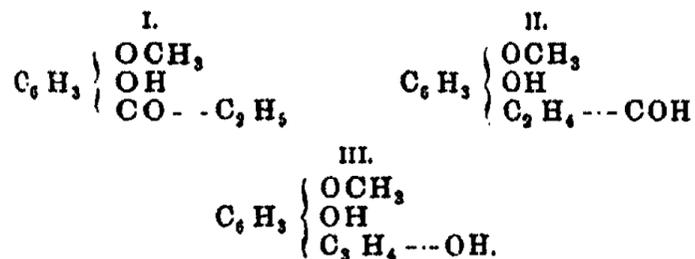
Aus Lösungen des Spaltungsproductes in verdünntem Weingeist wird durch Bleiacetat und Ammoniak das Bleisalz desselben in Gestalt weisser, amorpher Flocken gefällt.

Nach Ausfall dieser Versuche ist an dem Vorhandensein eines Phenolhydroxyls in dem Molecul des Spaltungsproductes nicht mehr zu zweifeln. Der Vanillinrest $C_6H_3 \begin{matrix} OCH_3 \\ O \\ C \end{matrix}$ von welchem letzteres

sich ableitet, enthält nur noch ein mit einer freien Affinität versehenes, direct am Benzolkern haftendes Sauerstoffatom, welches danach nur mit Wasserstoff und nicht mit Aethyl verbunden sein kann. Die übrigen,

¹⁾ Ferd. Tiemann und Wilh. Haarmann, die bereits citirte Abhandlung.

das Molecul des Spaltungsproductes $C_{10}H_{12}O_3$ zusammensetzenden Elemente müssen sämmtlich in einer Seitenkette enthalten und das bei Einwirkung von rauchernder Jodwasserstoffsäure auf die Verbindung gebildete Jodäthyl kann nur durch Sprengung dieser Seitenkette entstanden sein. Von den drei in der Seitenkette befindlichen, direct mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen kann, da bei der Oxydation des Spaltungsproductes neben Vanillin und Protocatechusäure auch Essigsäure (bei dem Schmelzen desselben mit Kaliumhydrat) als Zersetzungsproduct auftritt, nicht das mittlere, sondern nur ein Endkohlenstoffatom die Verbindung der Seitenkette mit dem Benzolrest vermitteln; es sind danach nur die folgenden drei Formeln für das Spaltungsproduct möglich:



Die erste Formel ist die eines Ketons. Wenn das Molecul einer so zusammengesetzten Verbindung bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder mit Kaliumpermanganatlösung an der Stelle, an welcher CO mit C_2H_5 verbunden ist, gesprengt wird, so kann nach den bekannten Analogien wohl Vanillinsäure und Essigsäure, nicht aber Vanillin gebildet werden, welches unter gleichen Bedingungen stets aus dem Spaltungsproduct erhalten wird.

Die zweite Formel ist die eines Aldehyds. Das Spaltungsproduct verhält sich aber in keiner Beziehung wie ein Aldehyd; es wird z. B. einer ätherischen Lösung durch Schütteln mit saurem schwefligsauren Natrium nicht entzogen, wird überhaupt von einer Lösung dieses Salzes nicht aufgenommen, sondern durch letztere wie durch eine freie Säure sofort verharzt u. s. f.

Beide Formeln sind aus den angeführten Gründen auszuschliessen und es bleibt nur noch die Möglichkeit, dass das Spaltungsproduct, wie aus der dritten Formel erhellt, eine alkoholartige Verbindung ist, für welche ich, um ihre Abstammung anzudeuten, den Namen Coniferylalkohol vorschlage.

In der That ist das chemische Verhalten des Coniferylalkohols ganz das eines phenolhydroxylierten aromatischen Alkohols; man glaubt, Saligenin oder Vanillylalkohol vor sich zu haben, wenn man mit diesem Körper experimentirt.

Der in der Seitenkette vorhandene Alkoholrest muss, wie aus der Formel weiter ersichtlich, von einem ungesättigten Kohlen-

wasserstoffrest C_3H_5 , abgeleitet werden. Ist, und das erscheint wahrscheinlich, der Coniferylalkohol ein primärer Alkohol, so kann derselbe nur nach der folgenden Formel:

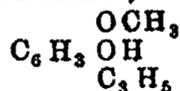


zusammengesetzt sein und muss in diesem Falle als methoxylirter, hydroxylirter Phenylallyl- oder Zimmtalkohol angesprochen werden. Die Bildungsweise von Vanillin bei der Oxydation des Spaltungsproductes, das Auftreten von Essigsäure neben Protocatechusäure bei dem Schmelzen desselben mit Kaliumhydrat stehen mit dieser Annahme im Einklang; denn Zimmtalkohol liefert unter den gleichen Bedingungen neben Essigsäure die im Benzolkern nicht modificirten, genau analog zusammengesetzten Verbindungen Benzaldehyd und Benzoesäure.

Die der Styrylreihe angehörnden Körper, zu denen nach der zuletzt erwähnten Auffassung auch der Coniferylalkohol gehört, sind dadurch ausgezeichnet, dass sie leicht in polymere Verbindungen übergehen; das bei Einwirkung verdünnter Säuren auf das krystallisirte Spaltungsproduct sich bildende Harz ist daher, möglicherweise, wie bisher angenommen wurde, nichts als ein Polymeres desselben; kann aber auch nach Art des Saliretins durch Wasserabspaltung aus dem Coniferylalkohol entstanden sein. Die von der getrockneten Verbindung bis jetzt gemachten Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen sprechen mehr für die erste Auffassung; doch darf man nicht außer Acht lassen, dass derartig harzige Verbindungen hygroskopisches Wasser nur schwierig vollständig verlieren und daher bei der Analyse leicht zu niedere Kohlenstoffprocente geben. Ich bin damit beschäftigt, diese Verhältnisse auf experimentellem Wege weiter aufzuklären.

Die Formel des Coniferylalkohols $C_6H_5 \begin{array}{l} OCH_3 \\ OH \\ C_3H_5 \end{array}$ lässt, selbst C_3H_5OH

wenn man dabei von der Art und Weise der Anordnung der die Gruppe C_3H_5 zusammensetzenden Kohlenstoff- und Wasserstoffatome, sowie von der Stelle, an welcher das Hydroxyl in der Seitenkette anhaftet, vorläufig absieht, gleichwohl die nahen Beziehungen dieser Verbindung zu einem anderen Abkömmling der Protocatechusäure, dem Eugenol, welches unzweifelhaft ¹⁾ nach der Formel:



zusammengesetzt ist, klar erkennen.

¹⁾ Siehe auch Erlenmeyer, die bereits citirte Abhandlung, sowie Ferd. Tiemann und Carl Reimer, diese Berichte VIII, S. 511. 512.

Nachdem es Fittig¹⁾ gelungen war, durch Reduction von Zimmtalkohol Phenylpropylen (Phenylallyl) darzustellen, erschien die Ersetzung des mit der Atomgruppe C_3H_4 verbundenen Hydroxyls durch Wasserstoff auch im Coniferylalkohol ausführbar; es musste in diesem Falle Eugenol oder ein Isomeres desselben entstehen.

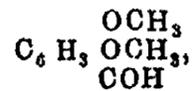
Coniferylalkohol löst sich bei dem Erhitzen mit Wasser und Natriumamalgam rasch auf und die Lösung nimmt nach einiger Zeit in der That einen deutlichen Nelkenölgeruch an, welcher noch schärfer hervortritt, wenn man die heisse alkalische Flüssigkeit mit Säuren versetzt. Denselben Geruch hat bereits Haarmann²⁾ beim Eintragen von Coniferin in mit nicht zu wenig Wasser versetztes, eben zum Schmelzen erhitztes Kaliumhydrat bemerkt.

Löst man die erkaltete Schmelze in Wasser auf und versetzt man diese, oder die durch längeres Kochen des Coniferylalkohols mit Natriumamalgam und Wasser erhaltene Lösung mit Schwefelsäure, so scheiden sich neben harzartigen Producten auch geringe Mengen eines Oeles von besonders charakteristischem Eugenolgeruch ab.

Obgleich ich nun aus der kleinen Quantität des bislang erhaltenen Oeles reines Eugenol nicht habe isoliren können, so weisen doch schon die angeführten Versuche deutlich auf eine Zusammengehörigkeit von Eugenol und Coniferylalkohol hin und ich hoffe, die Frage, ob letzterer wirklich ein in der Seitenkette hydroxylirtes Eugenol ist, in Bälde definitiv entscheiden zu können.

Methylvanillin. Dimethylprotocatechualdehyd.

In gleicher Weise wie Aethylvanillin entsteht Methylvanillin:



wenn man das Kaliumsalz des Vanillins einige Zeit mit Methyljodid und Methylalkohol am Rückflusskühler kocht. Man verfährt im Uebrigen genau wie bei der Darstellung des Aethylvanillins.

Die nach den damit angestellten Elementaranalysen absolut reine Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur ein dickflüssiges, hellgelbes, specifisch schweres Oel, welches um 285° (uncorr.) unzersetzt siedet und in einer Kältemischung zu zarten Nadeln erstarrt. Letztere schmelzen schon zwischen $15-20^\circ$ C.

Die Substanz ist fast unlöslich in kaltem, etwas löslicher in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und wird, wie das Vanillin selbst, einer ätherischen Lösung durch Schütteln mit Natriumhydrosulfit schnell und vollständig entzogen. Concentrirte

¹⁾ R. Fittig, diese Berichte VI, S. 214.

²⁾ Wilh. Haarmann, Göttinger Inaugural-Dissertation 1872, S. 14.

Salpetersäure giebt damit Nitrosubstitutionsproducte. Oxydirende Agentien führen die Verbindung leicht in reine, bei 174° (uncorr.) schmelzende Dimethylprotocatechusäure (Dimethoxybenzoësäure) über.

Aethyl- sowohl wie Methylvanillin besitzen einen deutlichen Vanillegeruch.

336. Ferd. Tiemann und Benno Mendelsohn: Zur Kenntnis der Bestandtheile des Holztheerkreosots.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLVIII; vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Die bis 230° siedenden Antheile des Holztheerkreosots sind zuletzt von S. Marasse¹⁾ eingehend untersucht worden. Derselbe hat nachgewiesen, dass darin neben Guajacol und Kreosol auch Phenol und Homologe des Phenols, Kresol und Phlorol, vorkommen und dass man das Gemisch dieser Verbindungen durch fractionirte Destillation in drei Theile zerlegen kann, von denen der unter 199° siedende wesentlich Phenol, der zweite zwischen 200—203° siedende fast ausschliesslich Guajacol und Kresol und der dritte um 220° siedende neben geringen Mengen der in den niederen Fractionen vorhandenen Körper Kreosol und Phlorol enthält.

Phenol und Guajacol (Methylbrenzcatechin) sind gut charakterisirte Substanzen; das im Holztheer vorkommende Kresol ist, wie Marasse gezeigt hat, da durch Oxydation seines Methyläthers Anissäure entsteht, Parakresol; über die Stellung dieser Verbindungen im chemischen Systeme kann daher kein Zweifel obwalten.

Dies ist nicht in gleicher Weise bei den Hauptbestandtheilen der um 220° siedenden Fraction, Kreosol und Phlorol der Fall.

Man hat das Kreosol Homogujacol genannt, ohne jedoch vorher entschieden zu haben, dass dasselbe in der That ein methylieres Methylbrenzcatechin und nicht ein methylieres Methylresorcin oder Methylhydrochinon ist; man weiss ferner nicht, ob das Kreosol von der Protocatechusäure oder einer der anderen dibydroxylierten Benzoësäuren abzuleiten ist.

Das Phlorol des Holztheerkreosots muss, da eine gleich zusammengesetzte, bei der nämlichen Temperatur (220°) siedende Verbindung aus der ausser einer Phenolhydroxylgruppe nur eine Seitenkette enthaltenden Phloretinsäure entsteht, und diese, wie vor einigen Monaten Körner und Corbetta²⁾ gezeigt haben, durch Methylierung und nachherige Oxydation in Anissäure übergeführt wird, als Paräthylphenol angesprochen werden; jedoch ist diese Auffassung durch directe Versuche bei dem fraglichen Phlorol nie constatirt worden.

¹⁾ S. Marasse, *Ann. Chem. Pharm.* CLII, 59.

²⁾ W. Körner und P. Corbetta, *Monit. scientif.* 1875, *Juillet* 650.

Die bis 230° siedenden Antheile des Holztheerkreosots enthalten ausser den sauer reagirenden, in kaustischen Alkalien löslichen phenolartigen Verbindungen noch reichliche Mengen indifferenten, in verdünnter Kali- oder Natronlauge unlöslicher Oele, welche bislang nie mit in den Kreis der Untersuchungen gezogen worden sind.

Wir haben in Gemeinschaft eine Arbeit begonnen, um die chemische Natur der erwähnten Verbindungen aufzuklären.

Zu den folgenden Versuchen wurde rheinisches Holztheerkreosot verwandt, aus welchem man den zwischen 200—230° siedenden, also von Phenol fast freien Antheil durch wiederholte fractionirte Destillation isolirt hatte.

Letzterer wurde in Aether gelöst und die ätherische Lösung längere Zeit mit einer nicht zu concentrirten Lösung von Kaliumhydrat geschüttelt. Sehr concentrirte Kalilauge darf man nicht anwenden, da diese auch indifferente, nicht phenolartige Substanzen aufnimmt. Eine ähnliche Beobachtung hat Müller¹⁾ bereits bei der Reinigung des Phenols *par excellence* gemacht. Die, die indifferenten Oele enthaltende Aetherschicht wurde durch den Scheidetrichter von der alkalischen Lösung getrennt und letztere nochmals mit reinem Aether geschüttelt, um Spuren darin suspendirt vorhandener Verunreinigungen zu entfernen. Sie wurde darauf mit Schwefelsäure angesäuert und das dadurch gefällte Oel in Aether aufgenommen. Man destillirte den Aether auf dem Dampfbade ab und unterwarf den öligen Rückstand der fractionirten Destillation.

Derselbe wird auf diesem Wege in zwei Hauptfractionen zerlegt, von denen die eine zwischen 195—212°, die andere zwischen 217—226° siedet.

Die erstere enthält Guajacol und Kresol, die letztere die in Frage kommenden Verbindungen, Kresol und Phlorol; sie allein wurde daher weiter verarbeitet. Wir haben unser Augenmerk zunächst auf das darin vorhandene Kresol gerichtet.

Methylkresol (Dimethylhomobrenzcatechin).

Aus dem zwischen 217—226° siedenden Antheile des Holztheerkreosots lässt sich nach Hlasiwetz²⁾ reines krystallisirtes Kresolkalium abscheiden, wenn man eine Lösung desselben in dem gleichen Volumen Aether mit einem geringen Ueberschuss von sehr concentrirter alkoholischer Kalilauge versetzt. Nach unseren Versuchen wird ein von Phlorolkalium nahezu freies, wengleich stets braun gefärbtes Kresolkalium auch erhalten, wenn man eine alkoholische mit Alkali im gelinden Ueberschuss versetzte Lösung des obigen Gemisches von Kresol und Phlorol auf dem Wasserbade bis zur begin-

¹⁾ Müller, Dingl. pol. Journ. CLXXIX, 461.

²⁾ Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. CVI, 240.

nenden Krystallisation eindampft, die Masse darauf erkalten lässt und den dabei resultirenden Krystallbrei scharf zwischen Fliesspapier abpresst.

Das so gewonnene rohe Kreosolkalium wurde in Methylalkohol gelöst, mit überschüssigem Jodmethyl versetzt und das Gemisch 2 bis 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man destillirte das nicht angegriffene Jodmethyl und den grössten Theil des Methylalkohols auf dem Dampfbade ab und versetzte den Rückstand mit Wasser, wodurch ein schweres Oel abgeschieden wurde. Man schüttelte letzteres mehrfach mit verdünnter Kalilauge, um darin vorhandene unveränderte Phenole zu entfernen und unterwarf es darauf der fractionirten Destillation. Der grössere Theil ging zwischen 214 bis 218° über.

Die so isolirte Verbindung ist, wie aus der im Folgenden beschriebenen Zersetzung derselben erhellt, fast reines Methylkreosol.

Die im Holztheerkreosot vorhandenen phenolartigen Verbindungen werden sämmtlich, wenn man alkoholische Lösungen derselben mit Eisenchlorid versetzt, charakteristisch und meist grün gefärbt; eine gleiche Reaction geben die rein anisolartigen Verbindungen, also auch Methylguajacol und Methylkreosol nicht mehr; man kann sich daher mit Hilfe dieser Reaction leicht überzeugen, ob die Phenole vollständig in die entsprechenden Aether übergeführt worden sind.

Methylkreosol ist eine wasserhelle, specifisch schwere Flüssigkeit, im reinen Zustande von nicht unangenehmem Geruch, es ist unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether.

Dimethylprotocatechusäure.

Das Methylkreosol wurde durch Erhitzen mit einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung oxydirt; man wandte auf 1 Theil Methylkreosol etwa $2\frac{1}{2}$ Theile Kaliumpermanganat und 150 Theile Wasser an. Sobald die anfangs tiefrothe Flüssigkeit entfärbt war, filtrirte man von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat ab, dampfte das Filtrat, zuletzt auf dem Wasserbade, auf ein geringes Volum ein und versetzte die concentrirte, noch heisse Lösung mit überschüssiger Salzsäure. Beim Erkalten scheiden sich lange Prismen einer Säure ab, welche durch die Analyse unschwer als Dimethoxybenzoësäure erkannt wurde.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C ₉	108	59.34	59.57	58.91.
H ₁₀	10	5.49	5.79	5.63
O ₄	64	—	—	—
	182			

Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem, etwas leichter löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie schmilzt im reinen Zustande bei 174° und geht bei gelindem Schmel-

zen mit Kaliumhydrat glatt und ohne Bräunung in Protocatechusäure über. Sie wird durch den Schmelzpunkt und die soeben angeführte Zersetzung als Dimethylprotocatechusäure charakterisirt.

Kreosol ist danach in der That ein Abkömmling der Protocatechusäure und als methylirtes Methylbrenzcatechin oder Homoguaiacol aufzufassen.

Indifferente Oele des Holztheerkreosots.

Die, die indifferenten Oele enthaltende ätherische Lösung wurde mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, bis durch die oben erwähnte Eisenchloridreaction keine phenolartigen Körper mehr darin nachgewiesen werden konnten. Man verjagte den Aether auf dem Wasserbade und unterwarf den Rückstand der fractionirten Destillation. Es wurde dabei ein zwischen 214—218° siedendes Oel isolirt, welches, da es bei der Oxydation in Dimethylprotocatechusäure überging, unschwer als Methylkreosol oder Dimethylhomobrenzcatechin erkannt wurde. In den indifferenten Oelen sind ausser Methylkreosol noch niedriger und namentlich auch höher bis 250° siedende Verbindungen, wahrscheinlich neutrale Methyläther von Guaiacol, Phlorol und von Homologen des Kreosols enthalten. Wir hoffen in Bälde, die Untersuchung auch dieser Verbindungen abschliessen und über die Resultate derselben, sowie über die mit Phlorol angestellten Versuche der Gesellschaft weitere Mittheilungen machen zu können.

Anmerkung. Es ist wahrscheinlich, dass die im Holztheerkreosot vorkommenden, in naher Beziehung zu der Protocatechusäure stehenden Verbindungen (Guaiacol, Kreosol, Methylkreosol etc.) bis zu einem gewissen Grade präformirt im Holze vorhanden sind. Auch Marasse deutet (Ann. Chem. Pharm. CLII, 86) diese Möglichkeit an. Die von Erdmann (Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 228) und Bente (diese Ber. VIII, 478) ausgeführten chemischen Untersuchungen verschiedener Hölzer liefern weitere Belege für die gleiche Ansicht. Coniferin ist vielleicht ein einfaches Umbildungsproduct der ursprünglichen Verbindung der Holzsubstanz mit dem bei den angeführten Arbeiten stets beobachteten, aber bis jetzt nicht näher definirten aromatischen Atomcomplex. Durch partielle Oxydation von Kreosol können Vanillin und Vanillinsäure oder Isomere derselben entstehen, aus dem viel leichter oxydirbaren Methylkreosol kann sich unter gleichen Bedingungen Methylvanillin bilden. Es sind das Substanzen, welche, soweit sie bekannt sind, nach Vanille riechen und voraussichtlich sämmtlich mehr oder weniger danach riechen werden. Dieser Quelle entstammt, daran ist kaum zu zweifeln, der Vanillegeruch, welchen längere Zeit mit alkalischen Laugen in Berührung gewesenes Holz zuweilen besitzt und auf welchen ich im Laufe meiner Untersuchungen von den verschiedensten Seiten, so von Hrn. Dr. Hugo Müller in London etc. aufmerksam gemacht worden bin. Versuche, das Vanillin aus diesen Laugen zu gewinnen, haben bis jetzt zu keinem Ergebnisse geführt. Noch will ich hier daran erinnern, dass auch Hr. Liebermann im Januar dieses Jahres der Gesellschaft Eichenholz vorzeigte, welches behufs Darstellung von Papierstoff mit Lauge unter Druck behandelt worden war und welches den soeben erwähnten Vanillegeruch sehr deutlich wahrnehmen liess. Hrn. Liebermann ist es gelungen, durch Extraction der kleinen ihm zur Verfügung stehenden Probe mit Aether einige Oeltropfen zu isoliren, welche den intensiven Geruch Monate lang behielten. Wir (Hr. Liebermann und der Unterzeichnete) haben uns zur Aufsuchung der riechenden Substanz im Eichenholzpapierstoff vereinigt und hoffen, der Gesellschaft darüber später eine weitere Mittheilung machen zu können. Ferd. Tiemann.

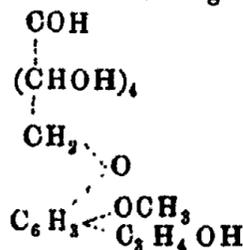
337. Ferd. Tiemann und Nagajosi Nagai: Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Coniferin und einige Derivate desselben.

(Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CCLIX; vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Das Coniferin ist ein Glucosid, welches man sich durch die unter Austritt von Wasser erfolgende Vereinigung der Molecule des Traubenzuckers $C_6H_{12}O_6$ und des Coniferylalkohols $C_{10}H_{18}O_3$ entstanden denken kann. Da letzterem, wie der eine von uns Seite 1127 nachgewiesen

hat, die Formel $C_6H_3 \begin{matrix} OCH_3 \\ | \\ OH \\ | \\ C_3H_4OH \end{matrix}$ zukommt und aus dem Coniferin

durch Oxydation ein zweites Glucosid, Zuckervanillinsäure¹⁾, erhalten wird, welches zu dem Coniferin in dem nämlichen Verhältniss wie Vanillinsäure zu Coniferylalkohol steht, so lässt sich die Zusammensetzung des Coniferins nur durch die folgende Constitutionsformel:



ausdrücken.

Die Bildung von Vanillin bei der Oxydation des Coniferins wird durch diese Formel ebenfalls am besten erklärt.

Tetraacetoconiferin.

Eine, wie soeben erläutert, zusammengesetzte Verbindung kann nach den bekannten Analogien (Salicin, Amygdalin etc.) nur die vier in den Hydroxylen des Zuckerrestes befindlichen Wasserstoffatome gegen Acetylgruppen austauschen; es kann daher auf diese Weise höchstens ein tetraacetyliertes Coniferin gebildet werden. Durch den Versuch ist diese Annahme bestätigt worden.

Von dem Krystallwasser durch längeres Trocknen bei 100° befreites Coniferin wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (man wandte auf 3 Theile Coniferin 7 Theile Essigsäureanhydrid an) in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben 5—6 Stunden lang auf dem Wasserbade digerirt. Nach dem Erkalten versetzte man die im Kolben befindliche dickliche Flüssigkeit mit Wasser, wodurch ein weiches, zähes Harz ausgeschieden wurde. Man schüttelte dasselbe wiederholt mit warmem Wasser, um die anhaftende Essigsäure voll-

¹⁾ Ferd. Tiemann und Carl Reimer, diese Ber. VIII, 515.

ständig zu entfernen; es erstarrte hierauf zu einer durchsichtigen, bei niedriger Temperatur spröden Masse. Dieselbe ist leicht löslich in siedendem, weniger löslich in kaltem Alkohol sowie Aether und unlöslich in Wasser.

Wir haben die Verbindung durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt und so schliesslich in Gestalt eines weissen, krystallinischen Niederschlags gewonnen; deutliche Krystalle haben wir jedoch bis jetzt nicht erhalten können.

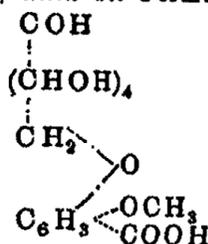
Die krystallinische Substanz erweicht bereits bei 90° und schmilzt bei 125° — 126° (uncorr.) zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer durchsichtig bleibenden Masse erstarrt.

Die von der Verbindung gemachten Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen führen zu dem Schlusse, dass dieselbe in der That Tetracetoconiferin, $C_{16}H_{18}(C_2H_3O)_4O_8$, ist; penta- oder höher acetylrte Verbindungen werden durch die erhaltenen Zahlen ausgeschlossen. Eine nach der von Schiff¹⁾ angegebenen Methode ausgeführte Acetylbestimmung, wobei das Acetoderivat durch längeres Kochen mit reinem Magnesiumhydrat zersetzt und die Anzahl der Acetylgruppen aus der Menge der als Magnesiumacetat in Lösung gegangenen Magnesia erschlossen wird, lieferte einen weiteren Beleg für diese Ansicht.

Da jedoch bei einer nicht gut krystallisirenden Verbindung, wie der beschriebenen, absolute Garantien für ihre Reinheit nicht beigebracht werden können, so haben wir uns beeilt, das obige Resultat durch Darstellung des analogen Acetoderivats der sich von dem Conferin ableitenden Zuckervanillinsäure zu controliren.

Tetraceto-zuckervanillinsäure.

Die Zuckervanillinsäure, welche, wenn die oben gemachten Schlussfolgerungen richtig sind, nach der Formel:



zusammengesetzt ist, enthält im Zuckerrest ebenfalls 4 Hydroxyle, in welchen ebenso wie bei dem Conferin die Wasserstoffatome durch Acetylgruppen ersetzbar sein müssen. Die durch längeres Digeriren von Zuckervanillinsäure und Essigsäureanhydrid bei 100° erhaltene Flüssigkeit scheidet, wenn dieselbe nach dem Erkalten mit Wasser

¹⁾ H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. CLIV, 10.

versetzt wird, ein dickflüssiges Oel ab, welches durch mehrfaches Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt wird. Die Verbindung krystallisirt dabei zuletzt in Gestalt zarter, weisser Nadeln aus, welche, wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, constant bei 181—182° (uncorr.) schmelzen.

Die von der reinen Substanz gemachten Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen beweisen, dass dieselbe Tetraceto-zuckervanillinsäure ($C_{14}H_{14}(C_2H_3O)_4O_9$) ist; das, bei der nach der Schiff'schen Methode ausgeführten Acetylbestimmung erhaltene Resultat steht mit dieser Auffassung vollständig im Einklang. Nur muss man bei der Acetylbestimmung berücksichtigen, dass, wie experimentell festgestellt worden ist, die aus Tetraceto-zuckervanillinsäure regenerirte Zuckervanillinsäure bei fortgesetztem Kochen mit Magnesiumhydrat in Traubenzucker und Vanillinsäure zerfällt, und dass letztere, indem sowohl der im Phenolhydroxyl als in der Carboxylgruppe vorhandene Wasserstoff durch Magnesium ersetzt wird, unter den obwaltenden Bedingungen 2 Aequivalente \equiv 1 Mol. Magnesiumhydrat auflöst.

Tetraceto-zuckervanillinsäure löst sich fast gar nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, sowie Aether und sehr leicht in siedendem Alkohol.

Acetovanillinsäure.

In gleicher Weise wie aus Coniferin wird Zuckervanillinsäure haben wir ein Acetoderivat auch aus der Vanillinsäure C_6H_3 $\begin{matrix} OCH_3 \\ OH \\ COOH \end{matrix}$

dargestellt. Die Acetovanillinsäure bildet sich durch Austausch des im Phenolhydroxyl der Vanillinsäure enthaltenen Wasserstoffs gegen

Acetyl und ist daher nach der Formel C_6H_3 $\begin{matrix} OCH_3 \\ OC_2H_3O \\ COOH \end{matrix}$ zusammengesetzt.

Die Acetovanillinsäure ist selbst in heissem Wasser nur wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether und wird aus verdünntem Alkohol am besten krystallisirt erhalten. Sie bildet feine, farblose Nadeln, welche bei 142° (uncorr.) schmelzen. Durch Kochen mit Kalilauge wird sie zu vanillinsaurem und essigsaurem Kalium zersetzt. Die von der reinen Substanz gemachten Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen ergaben Zahlen, welche mit den aus der obigen Formel berechneten Werthen genau übereinstimmten. Nun ist die procentige Zusammensetzung der Acetovanillinsäure von der der Vanillinsäure allerdings kaum verschieden; nichtsdestoweniger wird die Acetovanillinsäure durch die bei der Analyse derselben erhaltenen Zahlen in Verbindung mit dem trotz mehrfachen Umkrystallisirens durchaus constanten, von dem der Vanillinsäure sehr ver-

schiedenen Schmelzpunkt und der oben erwähnten Zersetzung in Essigsäure und Vanillinsäure scharf als solche charakterisirt.

Essigsäure - Acetovanillinaldehyd.

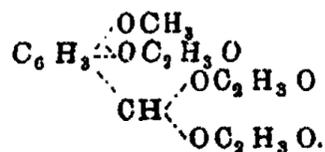
Bereits vor einiger Zeit hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Haarmann¹⁾ Acetovanillin dargestellt, damals jedoch nicht in völlig reinem Zustande gewonnen. Wir haben daher die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Vanillin einem erneuten Studium unterworfen.

Vanillin löst sich in Essigsäureanhydrid leicht auf. Aus der 5 bis 6 Stunden auf dem Wasserbade digerirten Lösung scheidet sich, wenn man dieselbe nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, ein rothgelb gefärbtes Oel ab. Dasselbe wurde in Aether gelöst und die ätherische Lösung mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natrium geschüttelt. Letztere nimmt geringe Mengen unangegriffenen Vanillins, so wie das gebildete Acetovanillin auf und in dem Aether bleibt eine Verbindung zurück, welche sich bei dem langsamen Verdunsten desselben in regelmässigen sechseitigen Tafeln ausscheidet. Die so dargestellte Substanz kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht in reinem Zustande gewonnen werden. Sie besitzt nicht mehr den eigenthümlichen Vanillegeruch, schmilzt bei 88–89° und ist nach den damit angestellten Elementaranalysen nach der Formel $C_{14}H_{16}O_7$ zusammengesetzt.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C_{14} 168	56.76	56.69	56.75
H_{16} 16	5.40	5.61	5.53
O_7 112.	37.84	—	—
	296	100.00.	

Die obige Formel enthält die Elemente von Acetovanillin und Essigsäureanhydrid; die fragliche Verbindung ist demnach durch Zusammen treten der Molecule der beiden genannten Körper entstanden und als Essigsäure-Acetovanillinaldehyd zu bezeichnen.

Die Zusammensetzung derselben erhellt aus der folgenden Constitutionsformel:



Essigsäure-Acetovanillinaldehyd geht unter bis jetzt nicht genau festgestellten Bedingungen in eine, wie es scheint, dem Cumarin analog zusammengesetzte Verbindung über; wir hoffen, auf diesem Wege

¹⁾ Ferd. Tiemann und Wilh. Haarmann, diese Ber. VIII, S. 620.

weitschreitend, zur Synthese einer hydroxylierten, methoxylierten Zimmtsäure gelangen zu können. Die letztere Verbindung ist vielleicht die dem Coniferylalkohol correspondirende Säure. Eine sich ebenfalls von der Protocatechusäure ableitende Substanz von gleicher Molecularzusammensetzung ist die Ferulasäure, zu der die Kaffeesäure in naher Beziehung steht. Wir werden versuchen, die für diese Verbindungen gefolgerte Constitution¹⁾ auf synthetischem Wege zu controliren.

Aus der Natriumhydrosulfidlösung haben wir von Vanillin absolut freies Acetovanillin bislang nicht erhalten und müssen daher die genaue Charakterisirung dieser Verbindung weiteren Versuchen vorbehalten.

338. Kaeta Ukimori Matsumoto: Ueber Phenylloxycrotonsäure (Zimmtmandelsäure).

(Aus dem Berl. Univ. Laborat. CCLX; vorgetr. in der Sitzung vom 12. Juli von Hru. Tiemann.)

Schon vor länger als vierzig Jahren hat Winkler²⁾ nachgewiesen, dass bei dem Kochen von blausäurehaltigem Bittermandelöl mit Salzsäure Mandelsäure, d. i. Phenyloxyessigsäure entsteht; zu der nämlichen Zeit hat Liebig³⁾ diese Substanz analysirt und die bei ihrer Bildung vor sich gehende Reaction und besonders den Antheil, welchen die Cyanwasserstoffsäure daran nimmt, in einer Weise interpretirt, welche sich noch bei dem heutigen Stande unserer Wissenschaft als ausreichend erweist. Einer weit späteren Periode angehörende Versuche (von Strecker, Wislicenus und Anderen) haben gezeigt, dass diese Reaction eine allgemeine, auf alle einfachen Aldehyde anwendbare ist, dass also bei der Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf diese Körper stets Oxysäuren der nächst höheren Kohlenstoffreihe erhalten werden. Durch die Auffindung einer intermediären, zwischen dem Aethylaldehyd und der Gährungsmilchsäure stehenden Verbindung des Aldehydcyanhydrats durch Simpson und Gautier⁴⁾, von der man Analoga auch bei anderen Aldehyden in neuerer Zeit mehrfach beobachtet hat, sind selbst die Details der bei der Umwandlung der Aldehyde in Oxysäuren verlaufenden chemischen Prozesse in erwünschtester Weise klar gestellt worden.

Der Verfasser hat nun versucht, die obige Reaction auch auf

¹⁾ Siehe Erlenmeyer, Zeitschrift für Chemie 1866, S. 476 und Hlasi metz, Ann. Chem. Pharm. CXLII, 228.

²⁾ Winkler, Ann. Chem. Pharm. XVIII, 810.

³⁾ Liebig, Ann. Chem. Pharm. XVIII, 819.

⁴⁾ Simpson und Gautier, Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 254

einen höher gegliederten Aldehyd der aromatischen Reihe, den Zimmt- oder Phenylallylaldehyd auszudehnen und dabei mit Erfolg den nachstehend beschriebenen Weg eingeschlagen.

Der bei den folgenden Versuchen benutzte Zimmtaldehyd wurde nach Bertagnini's¹⁾ Vorschrift mit Hilfe von Alkalihydrosulfit aus dem käuflichen Zimmtöl im reinen Zustand dargestellt.

Schüttelt man dieses mit dem 3—4fachen Volumen einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Kalium, so tritt sofort eine deutlich bemerkbare Temperaturerhöhung ein und nach einiger Zeit erstarrt das Ganze zu einem Krystallblei. Die ausgeschiedene Verbindung wird durch Filtriren und Abpressen von der Mutterlauge und von dem anhaftenden Oele befreit, an der Luft getrocknet, gepulvert und mit Weingeist gewaschen, bis derselbe nicht mehr gefärbt abläuft.

Bertagnini wendet das primäre Kalium- und nicht das primäre Natriumsalz der schwefligen Säure an, weil die Verbindung des Zimmtaldehyds mit letzterem sich leicht und freiwillig zersetzen soll. Nach den Erfahrungen des Verfassers sind beide Salze für diesen Zweck gleich gut geeignet; aber bei beiden tritt zuweilen ohne äusseren Anlass, unter Umständen, welche auch der Verfasser nicht hat näher präcisiren können, Zersetzung ein; es empfiehlt sich daher, nachdem die Alkalihydrosulfitverbindung vollständig anskrystallisirt ist, möglichst rasch zu filtriren und abzupressen.

Die auf dem oben beschriebenen Wege gereinigte Verbindung des Zimmtaldehyds mit saurem schwefligsauren Kalium wird behufs Isolirung des Aldehyds in Wasser gelöst und bei gelinder Wärme mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Der Zimmtaldehyd scheidet sich dabei als farblose oder wenig gefärbte Oelschicht an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Der Aldehyd wird durch den Scheidetrichter von der wässerigen Lösung getrennt und durch Schütteln mit ausgekochtem Wasser von den anhaftenden Salzen vollständig befreit.

Ein Theil dieses Aldehyds wird nun in einem geräumigen Kolben mit 100—150 Theilen Wasser, 5—6 Theilen 12procentiger Blausäure und 7—8 Theilen concentrirter Salzsäure gemischt und das Ganze 50—60 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Zu möglichster Vermeidung des stets eintretenden Stossens bringt man in dem Kolben zweckmässig eine Anzahl Capillarglasröhrchen an. Nach Ablauf der angegebenen Zeit wird die noch lauwarme Flüssigkeit von unzersetztem öligen Aldehyd durch ein genässtes Filter abfiltrirt.

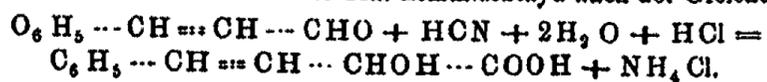
Das Filtrat dampft man zuerst über freiem Feuer, später auf dem Wasserbade bis zur Trockene ab und behandelt die zurückbleibende Masse zur Entfernung von gebildetem Chlorammonium mit wenig kal-

¹⁾ Bertagnini, Ann. Chem. Pharm. LXXXIV, 278.

tem Wasser. Kocht man den Rückstand jetzt mit wenig Wasser aus und filtrirt man die heisse Flüssigkeit rasch von geringen Mengen eines ungelöst bleibenden Oeles, so erhält man eine Lösung, aus welcher sich beim Erkalten schwach gelb gefärbte Krystalle einer neuen Säure absetzen.

Die so dargestellte Verbindung ist allerdings nicht völlig rein, sondern wird stets mit namhaften Mengen gleichzeitig gebildeter Zimmtsäure gemengt erhalten. Die neue Säure unterscheidet sich von der Zimmtsäure wesentlich dadurch, dass sie ein in heissem Wasser lösliches Bleisalz bildet; dieses Verhalten kann man benutzen, um sie von der Zimmtsäure zu trennen und so alsbald in reinem Zustande zu gewinnen. Man verfährt dabei zweckmässig, wie folgt: Die heisse Lösung der vorhin erwähnten unreinen Krystalle wird mit Ammoniak und Bleiacetat in geringem Ueberschuss versetzt. Im Falle ein sehr starker Niederschlag entsteht, fügt man noch etwas heisses Wasser hinzu, erhitzt kurze Zeit zum Sieden und filtrirt. Zimmtsäures Blei und harzige Verunreinigungen bleiben auf dem Filter zurück, während das Bleisalz der neuen Säure im Filtrat enthalten ist. Aus demselben wird das Blei durch Schwefelsäure bei Siedehitze gefällt und das gebildete Bleisulfat durch Filtriren von der nunmehr ganz farblosen Flüssigkeit getrennt. Diese scheidet beim Erkalten, eventuell nach vorherigem Eindampfen, völlig reine Krystalle der neuen Säure ab.

Dieselbe ist nach den damit angestellten Elementaranalysen, wie man erwarten durfte, die von dem Phenylallylaldehyd sich ableitende Oxysäure und muss Phenylloxycrotonsäure oder Zimmtmandelsäure genannt werden. Sie entsteht aus dem Zimmtaldehyd nach der Gleichung:



Die davon gemachten Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen führten zu folgenden Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C	67.42	67.36	67.45
H	5.62	5.69	5.96

Die Phenylloxycrotonsäure bildet farblose durchsichtige Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt bei 115° (uncor.) liegt; sie ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich.

Die Ausbeuten waren stets sehr gering; kaum 4—5 pCt. des angewandten Zimmtaldehyds wurden in der beschriebenen Weise umgewandelt. Auch durch Arbeiten in alkoholischer Lösung oder in zugeschmolzenen Röhren unter Druck und bei höherer Temperatur wurden nicht bessere, ja meist schlechtere Resultate erhalten.

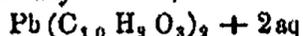
Die Phenyloxycrotonsäure ist eine zweiatomige einbasische Säure und bildet wohl charakterisirte Salze, indem das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe durch Metalle ersetzt wird.

Die Alkalisalze derselben konnten nur in Gestalt leicht zerfliesslicher Krystallmassen erhalten werden. Das Silbersalz scheidet sich als flockiger, weisser, bald braun und schwarz werdender Niederschlag ab, wenn man zu einer Lösung des Natriumsalzes Silbernitrat hinzufügt.

Am besten krystallisiren das Barium- und Bleisalz der Phenyloxycrotonsäure. Das erstere wird durch Kochen der Säure mit Bariumcarbonat, Eindampfen und Krystallisirenlassen der dabei resultirenden Lösung in Gestalt schöner Krystalle gewonnen. Dieselben enthalten Krystallwasser, welches bei 100–110° ausgetrieben wird. Eine Bariumbestimmung in dem vollständig getrockneten Salze ergab die folgende Zahl:

	Berechnet.	Gefunden.
Ba	27.90	27.74.

Das Bleisalz, durch Fällen einer Lösung des Natriumsalzes mit Bleinitrat und Umkrystallisiren des Bleiniederschlags aus heissem Wasser dargestellt, bildet kugelförmig gruppirte, in kaltem Wasser schwer lösliche, ebenfalls Krystallwasser enthaltende Nadeln. Das lufttrockene Salz schmilzt bei 100° zu einer durchsichtigen, glasigen Masse; ich habe daher vorgezogen, die krystallwasserhaltige, durch Auspressen zwischen Papier und Trocknen unter der Luftpumpe vom hygroskopischen Wasser befreite Verbindung zu analysiren und dabei eine Zahl erhalten, welche zu dem Schluss berechtigt, dass das Bleisalz mit 2 Mol. Wasser krystallisirt, daher nach der Formel:



zusammengesetzt ist.

	Berechnet.	Gefunden.
Pb	34.67	34.97.

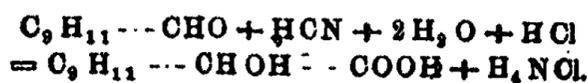
Die Phenyloxycrotonsäure enthält, wie die Zimmtsäure, in der Seitenkette einen ungesättigten Kohlenwasserstoffrest und muss wie diese durch Addition von 2 Atomen Brom in eine gesättigte Verbindung übergehen. Der Verfasser hat versucht, das Bromadditionsprodukt der Phenyloxycrotonsäure darzustellen, indem er sie der Einwirkung stark verdünnter Bromdämpfe aussetzte.

In der That konnte im Anfang des Versuches eine Gewichtszunahme, ohne dass Bromwasserstoffsäure gebildet wurde, also eine directe Bromaddition, constatirt werden; aber in einer späteren Periode wirkte das Brom bislang zu heftig, d. h. auch substituierend unter Bildung von Bromwasserstoffsäure auf Phenyloxycrotonsäure ein. Die Versuche nach dieser Richtung sind, da eine nur geringe Menge der fraglichen Säure für dieselben zur Verfügung stand, und neue Mengen nur sehr schwierig zu beschaffen waren, nicht fortgesetzt worden.

339. Alfred Baab: Ueber einige Derivate des Cuminaldehyds.

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

Von den Homologen des Bittermandelöls ist der Cuminaldehyd noch sehr wenig untersucht; es schien deshalb von Interesse, das Verhalten desselben gegen verschiedene Agentien einem Studium zu unterwerfen. Ich stellte mir den Aldehyd nach Bertagnini's Methode aus dem Römischen Kümmelöle dar. Den Siedepunkt desselben, der bei 236° angegeben ist, fand ich bei 230°; die Analyse gab genau die theoretischen Zahlen. Zunächst suchte ich, ähnlich wie Winkler und Liebig die Mandelsäure aus dem Bittermandelöl zu gewinnen, durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf den Aldehyd die der Mandelsäure homologe Säure der Cuminreihe zu erhalten, und erfolgte auch die Bildung derselben nach der Gleichung



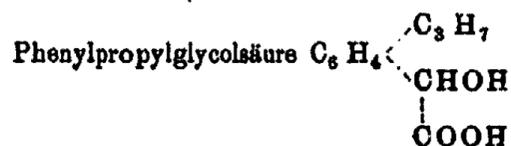
Zuerst wurde nach der von Naquet und Longuinie¹⁾ gegebenen Vorschrift zur Darstellung der Phenylglycolsäure gearbeitet, nach welcher 50 pCt. des angewendeten Benzaldehyds als Säure gewonnen werden sollen. Darnach wird der Aldehyd in viel Wasser gelöst, mit überschüssiger Blausäure und Salzsäure in einem Kolben mit Rückflusskühler 30 Stunden lang gekocht und der Kolbeninhalt vollständig zur Trockne abgedampft. Durch Behandeln des Rückstandes mit Aether wird die gebildete Säure nebst unzersetztem Benzaldehyd und etwas Benzoesäure dem zurückbleibenden Salmiak entzogen und nach dem Verdunsten des Aethers die in Wasser leicht lösliche Phenylglycolsäure ausgezogen und durch Umkrystallisiren gereinigt. Ich behandelte den Cuminaldehyd in derselben Weise, erhielt aber nach 30stündigem Kochen keine Spur Säure, und als ich die Operation auf 8 Tage ausdehnte, so wenig davon, dass ich auf diesem Wege kaum zum Ziele gelangen konnte. Ein Versuch im geschlossenen Rohre, welches auf 100° und noch höher erhitzt wurde, gab keine besseren Resultate. Ich versetzte nun den Cuminaldehyd mit der nöthigen Menge Blausäure und Salzsäure, löste in verdünntem Alkohol und erhitzte die Lösung im geschlossenen Rohre 15 Stunden lang auf 120—130°. Der Röhreninhalt wurde in Wasser gegossen, die Flüssigkeit durch Eindampfen concentrirt und dann von dem vorhandenen Cuminaldehyd, der stets stark gebräunt und theilweise in eine harzige Masse übergegangen war, abfiltrirt. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Aether ausgezogen und

¹⁾ Naquet und Longuinie, Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 299.

die nach dem Verdunsten desselben hinterbleibende Masse mit verdünntem Ammoniak aufgenommen, das überschüssige Ammoniak verjagt und die Säure mit Bleiacetat gefällt. Das Bleisalz wurde mit Aetheralkohol gewaschen und durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff die Säure erhalten, welche man durch Umkrystallisiren reinigen und durch Auflösen in kaltem Wasser leicht von ebenfalls gebildeter Cuminsäure trennen kann. Die Ausbeute ist ausserordentlich gering und bedurfte es nicht unerheblichen Aufwands an Zeit und Material, um einige Gramm der reinen Säure zu erhalten. Dieselbe ist in Wasser ziemlich leicht löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt sie in kleinen weissen Nadeln, die bei 158° schmelzen. Die Analyse ergab 68.12 pCt. C und 7.3 pCt. H, während die Theorie 68.05 pCt. C und 7.21 pCt. H verlangt.

Die synthetische Darstellung der Säure aus dem Cuminaldehyd

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_3\text{H}_7 \\ \searrow \text{CHO} \end{array}$ lässt über ihre Constitution keinen Zweifel aufkommen und darf sie wohl mit vollem Rechte als



angesprochen werden.

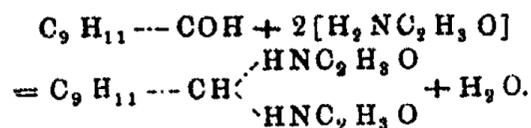
Das Bariumsalz $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ wurde durch Zersetzung von kohlen-saurem Barium mittelst der Säure erhalten. Es löst sich in kochendem Wasser ziemlich leicht und krystallisirt aus der Lösung in kleinen rhombischen Tafeln, die 4 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Bariumsalz verlor bei 120—130° getrocknet 11.73 pCt. Wasser, während der Formel $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ 12.1 pCt. entsprechen. Das trockne Salz enthielt 26.07 Ba; die Theorie verlangt 26.19.

Das Silbersalz versuchte ich zuerst aus dem Ammoniumsalze zu gewinnen, doch schwärzte es sich, auf diese Weise dargestellt, sofort. Ich erhielt es indessen durch Versetzen einer verdünnten Bariumsalzlösung mit Silbernitrat; es krystallisirte langsam in feinen, zu dreieckigen Sternen vereinigten Nadelchen aus, die sich beim Trocknen gelb färbten. Die Analyse ergab einen Gehalt von 35.95 pCt. Ag. Die Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{AgO}_3$ verlangt 35.88 pCt. Ag.

Das Bleisalz, erhalten durch Zersetzen des Ammoniumsalzes mit Bleiacetat, bildet einen weissen, in Wasser fast unlöslichen krystallinischen Niederschlag. Die Formel $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3)_2\text{Pb}$ verlangt 34.91 pCt. Pb, gefunden wurden 34.58 pCt. Pb.

Strecker und Roth¹⁾ erhielten durch Einwirkung von primären Amiden auf Benzaldehyd krystallisierte Verbindungen, deren Homologe sich auch in der Cuminreihe darstellen lassen.

Cuminyldiacetimid entsteht durch Vereinigung von 2 Mol. Acetamid mit 1 Mol. Cuminaldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser.



Die Mischung wurde in einer Retorte mit aufsteigendem Halse 4—5 Stunden im Paraffinbade auf 170--180° erhitzt, wobei sie sich dunkelbraun färbte. Am Schlusse der Operation wurde die Retorte abwärts gerichtet und das gebildete Wasser mit etwas Cuminol überdestillirt. Der beim Abkühlen krystallinisch erstarrte Rückstand wurde mit kochendem Wasser ausgezogen; das Filtrat liess beim Erkalten ein Haufwerk kleiner seideglänzender weisser Nadeln fallen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein erhalten wurden. Die Ausbeute beträgt nur etwa 7 pCt. des angewendeten Cuminaldehyds; das Hauptproduct besteht aus harzartigen Massen, aus denen durch Destillation mit Wasserdämpfen noch etwas Cuminaldehyd gewonnen werden kann.

Der neue Körper ist in kaltem Wasser schwer, leicht in kochendem Wasser, ebenso in Alkohol löslich, etwas schwieriger in Aether. Sein Schmelzpunkt liegt bei 212°. Mit verdünnter Salzsäure erwärmt, zersetzt er sich in Cuminol, welches überdestillirt, während Chlorammonium zurückbleibt. Alkalien wirken auch beim Erhitzen nicht darauf ein.

Die Analyse lieferte die der Theorie entsprechenden Zahlen:

berechnet	C 67.74 pCt.	H 8.07 pCt.	N 11.29 pCt.
gefunden	C 68.03	H 8.15	N 11.53

Cuminyldibenzimid Durch Einwirkung von 2 Mol. Benzamid auf 1 Mol. Cuminaldehyd unter den oben angegebenen Bedingungen erhielt ich eine braune Masse, der ich durch Behandlung mit Aether die harzigen Producte entzog. Der Rückstand wurde in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich weisse, seideglänzende Nadeln aus, die, durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt, bei 224° schmolzen. Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem und leichter in kochendem Alkohol, sowie in Aether löslich. Die Bildung desselben erfolgt durch Addition zweier Mol. Benzamid und eines Mol. Cuminaldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser.

¹⁾ Strecker und Roth, Ann. Chem. Pharm. CLIV, 72.

Die Verbindung enthält $C_{24}H_{24}N_2O_2$.

Berechnet C 77.42 pCt. H 6.45 pCt. N 7.52 pCt.

gefunden C 77.47 - H 6.59 - N 87.5 -

Zur Vervollständigung mehrfacher in letzter Zeit im hiesigen Universitätslaboratorium angestellter Untersuchungen über die Senföle veranlasste mich Hr. Prof. Hofmann, die Darstellung auch des Cumenylsenföls zu versuchen. Ich stellte mir zu dem Ende zuerst nach Kraut¹⁾ durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Cuminol den Cumenylalkohol dar, bei welcher Operation etwa 40—45 pCt. des Cuminols an Alkohol erhalten wurden. Durch Behandeln des Alkohols mittelst gasförmiger Salzsäure gelangte ich zu dem schon von Rossi²⁾ dargestellten Cumenylchlorid, durch dessen Einwirkung auf Ammoniak er die drei Amine erhielt.

Zur Darstellung des primären Amins wandte ich die Wurtz'sche Methode an. Das Cumenylchlorid wurde mit Silbercyanat im Ueberschuss in einer kleinen Retorte einige Minuten über freiem Feuer vorsichtig erhitzt und nach vollendeter Reaction das gebildete Cyanat sofort abdestillirt. Dasselbe bildet zuerst eine gelblich gefärbte klare Flüssigkeit, die sich jedoch, offenbar durch Bildung von Cyanurat, rasch trübt und nach und nach ein dickes Fluidum bildet. Bis jetzt gelang es mir noch nicht, den Körper zur Analyse rein darzustellen. Die Existenz des Cyanats liess sich jedoch leicht durch die Bildung des Harnstoffs beweisen. In der That gesteht das frisch abdestillirte Cyanat bei Berührung mit Ammoniak unter Wärmeentwicklung alsbald zu einer krystallinischen Masse. Diese wurde in kochendem Wasser gelöst. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten eine in prachtvollen kleinen Nadeln krystallisirende Substanz aus, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 133° schmolz. Diese in kochendem Wasser, sowie in Alkohol und Aether leicht lösliche Materie ist



Berechnet C 68.75 pCt. H 8.33 pCt. N 14.75 pCt.

gefunden C 68.71 - H 8.78 - N 14.71 -

In ähnlicher Weise entsteht durch Behandlung des Cyanats mit Anilin



Derselbe ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol. Er wurde, aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, in kleinen feinen Nadelchen erhalten, die bei 146° schmolzen.

¹⁾ Kraut, Ann. Chem. Pharm. XCII, 66.

²⁾ Rossi, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 141.

Berechnet C 76.12 pCt. H 7.46 pCt. N 10.44 pCt.
 gefunden C 75.91 - H 7.78 - N 10.79 -

Durch Destillation des Cumenylharnstoffs, wie auch des Cyanats mit Kali erhielt ich das Amin, welches mit Schwefelkohlenstoff unter starker Wärmeentwicklung zu einem Krystallbrei gestand. Aus alkoholischer Lösung wird dieser Körper, vermuthlich das cumenylsulfo-carbaminsäure Cumenylamin, in schönen Krystallen erhalten. Mit Quecksilberchlorid, nach der bekannten Hofmann'schen Reaction zum Sieden erhitzt, liefert diese Verbindung das Senföl, welches ich indess noch nicht näher untersucht habe.

Noch mag schliesslich erwähnt werden, dass durch Einwirkung von Ammoniak auf Cuminol ein nur sehr schwer zu reinigender Körper entsteht, wahrscheinlich das von Cahour und von Sieveking¹⁾ gesuchte Hydrocuminamid. Ebenso wird durch Behandlung des Cuminols mit nascentem Wasserstoff ein Körper, der wohl das Hydrocuminol sein dürfte, in sehr geringer Menge erhalten. Ich musste diese Untersuchungen des Semesterschlusses wegen vorläufig abbrechen, hoffe jedoch baldigst in der Lage zu sein, der Gesellschaft des Weiteren über diese Körper berichten zu können.

340. Paul J. Meyer: Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Monochloressigsäure und einige ihrer Derivate.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXII;
 vorgetragen in der Sitzung vom 12. Juli vom Verfasser.)

Mit einer Untersuchung über die Einwirkung des krystallisirten Toluidins auf Monochloressigsäure und ihre Derivate beschäftigt, habe ich auch einige Reactionen von Ammoniak und Anilin auf dieselbe ausgeführt, deren Resultate ich in Folgendem mittheile.

Als Ausgangsmaterial dienten dabei neben der Monochloressigsäure noch Monochloressigsäureäthyl- und -methyläther, Monochloracetamid, -anilid und -toluidid; der erstere wurde nach der gewöhnlichen Methode durch Einleiten von Salzsäuregas in die in vier- bis fünffachem Volum absoluten Alkohols gelöste Säure dargestellt, für den Methyläther ergab diese Methode nur ungenügende Resultate.

Monochloressigsäuremethyläther.

Um den Monochloressigsäuremethyläther $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{COOCH}_3$ zu erhalten, liess ich daher nach de Wilde's Angabe²⁾ dargestelltes

¹⁾ Sieveking, Ann. Chem. Pharm. CVI, 257.

²⁾ P. de Wilde, Ann. Chem. Pharm. CXXX, 372.

Monochloracetylchlorid auf absoluten Methylalkohol einwirken. Das Chlorid wurde unter Abkühlung so lange mit dem Alkohol versetzt, als noch eine Reaction eintrat, und hierauf das gebildete Product mehrere Male mit Wasser ausgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und durch fractionirte Destillation gereinigt. Er ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die im Wasser untersinkt und einen unangenehmen, jedoch nicht so reizenden Geruch besitzt, wie der Aethyläther; ihr Siedepunkt liegt bei 129° ; mit Ammoniak behandelt, geht sie in das Amid über.

Monochloracetamid.

Die Gewinnung des Amids versuchte ich zunächst, nach dem von Menschutkin und Jermolajew ¹⁾ empfohlenen Verfahren, durch Einwirkung von concentrirtem wässrigen Ammoniak auf Monochlor-essigäther, doch lieferte mir dasselbe keine Ausbeute. Nachdem ich den Aether 24 Stunden lang mit dem $2\frac{1}{2}$ -fachen Volum concentrirten wässrigen Ammoniaks hatte stehen lassen, war noch keine Spur von Krystallisation zu bemerken; beim Eindampfen erhielt ich neben Chlorammonium nur Zersetzungsproducte der Monochlor-essigsäure. Da das Gelingen dieser Reaction wahrscheinlich von der grösseren oder geringeren Concentration des Ammoniaks abhängig ist, umging ich diese Schwierigkeit, indem ich unter Abkühlung Ammoniak direct in den Aether leitete; nach etwa einstündigem Einleiten war die gesammte Flüssigkeitsmenge zu einem festen Krystallkuchen erstarrt, und der bei der Reaction gebildete Alkohol, der abgepresst wurde, enthielt nur noch geringe Mengen unzersetzten Aethers, die auf gleiche Weise behandelt wurden.

Monochloracetanilid.²⁾

Das Monochloracetanilid $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CONH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ entsteht leicht durch Einwirkung von $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COCl}$ auf $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2)$. Zu dem Zweck wird ein Mol. in absolutem Aether gelösten Monochloracetylchlorids vorsichtig und unter starker Abkühlung mit 2 Mol. Anilin, die gleichfalls in Aether gelöst sind, versetzt der Aether abgedampft, und das fast farblose Product in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten scheidet sich sofort fast reines Monochloracetanilid aus, das nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 134.5° besitzt. Es krystallisirt in feinen mikroskopischen Nadeln, ist silberglänzend, fühlt sich fettig an, sublimirt unzersetzt und zeigt dabei, ebenso wie beim Kochen mit Wasser, einen scharfen, die Schleimhaut stark reizenden Geruch; seine Lösung erregt auf der Haut heftiges Brennen. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sowie

¹⁾ Menschutkin und Jermolajew. Zeitschr. f. Chem. 1871, S. 5.

²⁾ Vergl. Tommasi, Bull. de la soc. chim. 1878, 400.

in heissem Wasser, schwer in kaltem; eine der Quecksilberverbindung des Monochloracetamids¹⁾ entsprechende Verbindung



konnte durch Behandeln mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd nicht erhalten werden.

Monochloracetatoluidid²⁾.

Das Monochloracetatoluidid $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CONH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ wurde auf gleiche Weise wie das Anilid durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf festes Toluidin in ätherischer Lösung dargestellt, doch geben nach dem Abdampfen des Aethers durch Auskochen mit Wasser neben dem salzsauren Toluidin nur geringe Mengen des Toluidids in Lösung. Der weisse Rückstand wird daher wiederholt mit Alkohol ausgekocht; aus der Lösung wird das Toluidid durch Wasser in grossen Flocken gefällt. Aus sehr verdünnter siedender Weingeistlösung krystallisirt der Körper beim Erkalten in schönen weissen Nadeln, die bei 161.5° schmelzen. Er sublimirt unzersetzt und besitzt nicht die unangenehmen Eigenschaften des Anilids; er ist leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, schwer in kaltem, von Wasser wird er selbst in der Siedehitze nur wenig gelöst. Auch mit ihm konnte durch frisch gefälltes Quecksilberoxyd eine Quecksilberverbindung nicht dargestellt werden.

Was die Einwirkung des Ammoniaks auf Monochloressigsäure betrifft, so haben schon Perkin und Duppa³⁾, sowie Cahours⁴⁾ die Bildung von Glycocol nachgewiesen, Heintz⁵⁾ fand neben diesem und der Triglycolamidsäure als Hauptproduct Diglycolamidsäure, ebenso wie er durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloroessigäther⁶⁾ die Aether dieser Verbindungen und in Folge ihrer leichten Umsetzung auch ihre Amide⁷⁾ erhielt. Ich untersuchte daher nur noch die Einwirkung des Ammoniaks auf Monochloracetanilid und -toluidid.

Einwirkung von Ammoniak auf Monochloracetanilid

Schliesst man Monochloracetanilid mit mässig concentrirtem alkoholischen Ammoniak ein, digerirt das Gemisch mehrere Stunden im Wasserbade und dampft das Product ein, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist, so wird durch Wasser ein weisser krystallinischer Körper gefällt, während in Lösung Chlorammonium mit nur geringen

¹⁾ Menschutkin und Jermolajew, Zeitschr. f. Chem. 1871, 6.

²⁾ Vergl. Tommasi, Bull. de la soc. chim. 1873, 400.

³⁾ Perkin und Duppa, Jahresber. f. Chem. 1858, 285; Quarterly journal of the chemical society Vol. XI, 29 und Ann. Chem. Pharm. CVIII, 112.

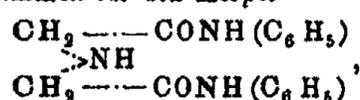
⁴⁾ Cahours, Jahresber. f. Chem. 1858, 321; Ann. Chem. Pharm. CVII, 148.

⁵⁾ Heintz, Ann. Chem. Pharm. CXXII, 257. Ebendas. CXXXVI, 218.

⁶⁾ Heintz, Ann. Chem. Pharm. CXXI, 355.

⁷⁾ Heintz, Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 188.

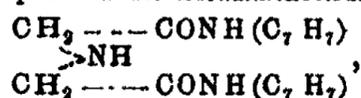
Spuren einer organischen Substanz verbleibt. Bei der Behandlung mit siedendem Wasser hinterlässt der weisse Niederschlag nur einen sehr geringen amorphen Rückstand; aus der dabei resultirenden Lösung scheiden sich beim Erkalten blendend weisse, ziemlich starke, oft mehrere Zoll lange Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 140.5° liegt. Der Körper ist leicht löslich in Aether und Alkohol, ziemlich leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem. Mit Natronlauge gekocht, giebt die Verbindung Anilin ab; aus heisser Salzsäure krystallisirt in silberglänzenden Nadeln und Blättchen ihr salzsaures Salz; das salpetersaure Salz bildet prächtige weisse Nadeln, die bei etwa 172° schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen. Die durch Analyse gefundenen Werthe stimmen für den Körper



d. h. für das Diglycolamidsäuredianilid, oder wenn wir eine naheliegende, von Heintz¹⁾ ausführlich besprochene und begründete Anschauungsweise adoptiren wollen, für das Diphenyloxäthylenbiuret. Derivate des Glycocolls und der Triglycolamidsäure konnten nicht nachgewiesen werden.

Einwirkung von Ammoniak auf Monochloracetylolid.

Das Monochloracetylolid verhält sich wie das Anilid. Auch dieses wurde mit mässig concentrirtem alkoholischen Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden bei 100° digerirt, das gebildete Product eingeeengt und mit Wasser ein krystallinischer Niederschlag gefällt. Durch mehrmaliges Lösen in Alkohol, Ausfällen mit Wasser und schliessliches Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol erhält man den Körper in reinem Zustande in langen, weichen, seidenglänzenden, rosettenförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 149.5°. Der Körper ist leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, ziemlich löslich in kaltem, von Wasser wird er selbst in der Siedehitze nur wenig gelöst; sein Verhalten gegen Basen und Säuren ist demjenigen des vorher beschriebenen Körpers analog. Die Werthe der Analyse verlangten einen Körper von der Zusammensetzung:



d. h. das Diglycolamidsäureditoluidid oder das Ditolyloxäthylenbiuret. Abkömmlinge des Glycocolls und der Triglycolamidsäure konnten auch hier nicht nachgewiesen werden.

¹⁾ Heintz, Ann. Chem. Pharm. CXL, 275. Ebendas. CXLVIII, 200 u. CL, 70.

Ueber die Einwirkung von Anilin auf halogensubstituirte Essigsäuren haben zuerst Michaelson und Lippmann¹⁾ Versuche angestellt, indem sie aus Monobromessigsäure und Anilin das Phenylglycocoll $\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{---COOH}$ darstellten, das wir nach der oben angedeuteten Anschauungsweise auch als Phenyl-oxäthylenamin-säure bezeichnen dürfen. Schulzen und Nencki²⁾ erhielten denselben Körper auch aus Monochloressigsäure und Anilin; ich stellte ihn ebenso dar und fand Lippmann und Michaelson's Angaben bestätigt bis auf den Schmelzpunkt, der bei dem von mir erhaltenen Körper statt bis „gegen 110° “, erst bei $126\text{---}127^\circ$ liegt. Wird das so erhaltene Phenylglycocoll mit etwas überschüssigem Anilin längere Zeit erhitzt, das Product mit Salzsäure ausgeschüttelt und das zurückbleibende dickflüssige Oel mit viel Wasser ausgekocht, so scheidet sich beim Erkalten das von Wischin und Wilm³⁾ dargestellte Anilidoacetanilid, das Anilid des Phenylglycocolls oder der Diphenyl-oxäthylenharnstoff in schönen weissen Nadeln, jedoch nur in geringer Menge aus; ihren Schmelzpunkt fand ich statt bei 107° erst bei 110 bis 111° .

Wischin und Wilm hatten diesen Körper erhalten, indem sie Monochloressigsäureäthyläther (1 Mol.) mit überschüssigem Anilin (etwa 4 Mol.) und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 130 bis 140° erhitzen, und später das sich hierbei abscheidende Oel, um es vom überschüssigen Anilin zu befreien, mit Salzsäure ausschüttelten. Vielleicht ist ihnen in Folge dieser Behandlungsweise ein zweites Product, das sich allerdings besser unter etwas modificirten Umständen bildet und durch längeres Kochen mit Anilin in das obengenannte Anilid übergeführt wird, entgangen

Phenylglycocolläthyläther.

Erhitzt man nämlich 1 Mol. Monochloressigsäureäthyläther mit genau 2 Mol. Anilin über freiem Feuer bis zum Eintritt einer Reaction, entfernt alsdann die Wärmequelle und lässt die Reaction ruhig zu Ende gehen, so ist der Geruch nach dem Aether vollkommen verschwunden, und die ganze Masse erstarrt schön krystallinisch. Sie wird hierauf zur Entfernung des salzsauren Anilins mit Wasser ausgekocht, das zurückbleibende Oel in Alkohol gelöst und nach dem Erkalten der Lösung tropfenweise Wasser hinzugefügt, wodurch ein fester Körper gefällt wird. Nach öfterem Wiederholen dieser Operation scheiden sich farblose, perlmutterglänzende Blättchen ab, die bei $57\text{---}58^\circ$ schmelzen; sie sind selbst in heissem Wasser nur schwer

¹⁾ Michaelson und Lippmann, Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 285.

²⁾ Schulzen und Nencki, diese Ber. II, 570.

³⁾ Wischin und Wilm, Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 74. Jahresber. 1868, S. 757.

löslich, dagegen ziemlich leicht schon in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol und Aether, sowie in Salzsäure. Man thut daher gut, bei der Darstellung dieses Körpers etwas überschüssigen Aethyläther anzuwenden, um die Anwesenheit von freiem Anilin und seine Entfernung mit Salzsäure zu vermeiden. Die Analysen führen zu einem Körper von der Zusammensetzung $\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{---COOC}_2\text{H}_5$, d. h. dem Phenylglycocolläthyläther oder dem Aethylurethan des Phenyl-oxäthylenharnstoffs.

Phenylglycocollmethyläther.

Wendet man statt des Aethyläthers den Monochloressigsäuremethyläther an und erhitzt 1 Mol. desselben mit 2 Mol. Anilin einige Zeit auf dem Wasserbade, so scheiden sich in dem dickflüssigen Oele ebenfalls Krystalle ab, die beim Ausschütteln mit Wasser leicht in Lösung gehen und nur salzsaures Anilin sind. Das zurückbleibende Oel wird darauf mit Wasserdämpfen übergetrieben. Nach kurzer Zeit krystallisiren aus dem trüben Destillat prachtvoll irisirende Nadeln und Prismen, die durch nochmalige Destillation gereinigt werden; ihr Schmelzpunkt liegt bei 48° . Sie sind fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Salzsäure. Der Analyse nach haben sie die Zusammensetzung $\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{---COOCH}_3$, d. h. das gebildete Product ist der Phenylglycocollmethyläther oder das Methylurethan des Phenyl-oxäthylenharnstoffs.

Phenylglycocollamid.

Wird 1 Mol. Monochloracetamid mit 2 Mol. Anilin bis zum Eintritt einer Reaction über freiem Feuer erhitzt und das gebildete Product mit viel heissem Wasser ausgekocht, so erhält man nach öfterem Umkrystallisiren das schon oben beschriebene Wischin und Wilm'sche Phenylglycocollanilid vom Schmelzpunkt $110\text{---}111^\circ$. In Folge einer secundären Reaction setzen sich also der gebildete Monophenyl-oxäthylenharnstoff und salzsaures Anilin in Diphenyl-oxäthylenharnstoff und Chlorammonium um. Dies kann man vermeiden, wenn man die Mengenverhältnisse anders wählt und das Gemisch von 1 Mol. Monochloracetamid mit nur 1 Mol. Anilin vorsichtig gerade soweit erhitzt, bis das Amid geschmolzen ist. Diese Temperatur hält man inne, bis eine starke Salzsäurereaction sich nachweisen lässt. Das gebildete Product löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, beim Erkalten scheidet sich ein weisser krystallinischer Körper aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 133° schmilzt. Er krystallisirt in mikroskopischen Nadeln und ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und heissem Wasser, ziemlich leicht auch in kaltem. Durch Analyse wurde die Substanz als $\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{---CONH}_2$ festgestellt, d. h. als Phenylglycocollamid oder Monophenyl-oxäthylenharnstoff.

Phenylglycocollanilid.

Kocht man Monochloracetanilid mit etwas überschüssigem Anilin, bis die ganze Menge des Anilids im Anilin gelöst ist, lässt erkalten und entfernt das überschüssige Anilin durch Ausschütteln mit Salzsäure, so erhält man durch Auskochen des zurückbleibenden Oeles mit viel heissem Wasser wieder den von Wischin und Wilm dargestellten, auch durch Behandeln des Phenylglycocolls und seiner Aether mit Anilin, des Phenylglycocollamide mit salzsaurem Anilin, sowie direct durch Kochen von Chloracetylchlorid mit überschüssigem Anilin sich bildenden Körper $\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{---CONH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ vom Schmelzpunkt 110—111°. Er ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, sowie in Alkohol und Aether; in heisser concentrirter Salzsäure gelöst, bildet er ein schön krystallisirendes salzsaures Salz.

Phenylglycocolltoluidid.

Wird Monochloracetolluidid auf dieselbe Weise mit überschüssigem Anilin behandelt, d. h. wird es bis zur Lösung erhitzt, so setzen sich nach dem Erkalten grosse Tropfen ab, die alsbald krystallinisch erstarren. Das Product wird hierauf mit verdünnter Salzsäure versetzt und filtrirt, der Rückstand wiederholt mit Alkohol ausgekocht, die Flüssigkeit mit Wasser gefällt und der Niederschlag schliesslich aus sehr verdünntem siedenden Alkohol umkrystallisirt. Der neugebildete Körper bildet sehr schöne weisse, seideweiche, flockenförmig gruppirte Nadeln, die bei 171 bis 172° schmelzen. Er ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in Wasser; in heisser concentrirter Salzsäure und verdünnter Salpetersäure löst er sich gleichfalls. Die Werthe der Analyse entsprachen dem Körper $\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{---CONH}(\text{C}_7\text{H}_7)$, dem Phenylglycocolltoluidid oder dem Toluyphenyloxäthylenharnstoff.

341. Paul J. Meyer: Ueber das Toluyglycocoll und seine Derivate.

(Aus dem Berl. Univ. Laboraf. CCLXIII; eingegangen am 23. August.)

Toluyglycocoll.

Eine Elimination des Chlors in der Monochloressigsäure durch festes Toluidin findet nicht, wie dies beim Anilin der Fall ist, schon in der Kälte statt. Lässt man bei gewöhnlicher Temperatur die Lösungen beider auf einander wirken, so erhält man nur das monochloressigsäure Salz. Erhitzt man jedoch 1 Mol. Säure und 2 Mol. Toluidin einige Zeit auf dem Wasserbade, so findet unter Temperaturerhöhung bis auf 130° eine Reaction statt, nach deren Beendigung Salzsäure sich in grossen Mengen nachweisen lässt. Da das gebildete

Product sich mit Leichtigkeit vollständig in Wasser löst und durch fractionirte Krystallisation sich keine Trennung des sauren Toluidins von dem neuen Körper bewerkstelligen lässt, so wurde die Lösung durch Ammoniak ganz schwach alkalisch gemacht, das in Freiheit gesetzte Toluidin durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether fortgeschafft, die wässrige Lösung zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand wiederum in Wasser gelöst und der grösste Theil der Salzsäure durch frisch gefälltes Silberoxyd entfernt. In dem wieder ammoniakalisch gewordenen Filtrat wurde das gelöste Chlorsilber nebst einer geringen Menge Silberoxyd durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat wiederum zur Trockne eingedampft und in Wasser gelöst, und nach erneutem Zusatz von frisch gefälltem Silberoxyd die Lösung nochmals auf die gleiche Weise behandelt. Die so erhaltene, noch ziemlich dunkel gefärbte Flüssigkeit, die keine Spur von Chlor mehr enthielt, wurde darauf mit Kohle ausgekocht, wiederum zur Trockne eingedampft, mit Aether gewaschen und mehrere Male abwechselnd in Alkohol und Wasser gelöst. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt der Körper sofort nicht; nach dem Verdampfen des Wassers oder Alkohols erstarrt jedoch das zurückbleibende, dickflüssige Oel zu schönen, mikroskopischen Nadeln. Durch langsames Verdampfen der alkoholischen Lösung im Vacuum ist der Körper in grösseren, gelbgefärbten Krystallen zu erhalten, die in Aether fast unlöslich sind, ungefähr bei 145° schmelzen und sich gegen 170° zersetzen. Die Verbindung habe ich nichtsdestoweniger bislang nicht in völlig reinem Zustande gewonnen und daher bei der Analyse nicht absolut stimmende Zahlen erhalten; dennoch lassen die Bildungsweise derselben, die Entstehungsweise ihrer Derivate aus den Derivaten der Monochloressigsäure und ihre Eigenschaften nicht wohl einen Zweifel über ihre Zusammensetzung zu. Die Lösung der Substanz reagirt sauer, das Silbersalz schwärzt sich an der Luft sehr bald, fast augenblicklich beim Erwärmen; das Bleisalz scheint beständiger zu sein und lässt sich durch Zersetzen dieses Salzes der Körper vielleicht noch rein erhalten, — die Versuche hierüber hat der Schluss des Semesters unterbrochen.

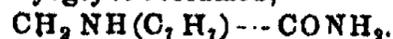
Toluyglycocolleäthyläther.

Auf Monochloressigsäureäther wirkt Toluidin ganz analog dem Anilin. 1 Mol. des ersteren wurde mit 2 Mol. Toluidin über freiem Feuer vorsichtig erhitzt, bis unter ziemlich heftiger Reaction die ganze Masse plötzlich zu einem festen Krystallbrei erstarrte; hierauf wurde das Feuer entfernt, das Product, bei dem der Geruch nach dem Aether verschwunden war, in Alkohol gelöst und durch Wasser ein Oel gefällt, das bei gewöhnlicher Temperatur bald erstarrte. Nach mehrmaligem Lösen in Alkohol und vorsichtigem Behandeln der erkalten

Lösung mit Wasser erhält man den Körper in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 48—49° schmelzen. Sie sind selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich, ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol und in Aether, sowie in Salzsäure. Es empfiehlt sich daher auch hier, wie bei der Darstellung der Phenylglycocoläther, den Monochloressigsäureäther in geringem Ueberschuss anzuwenden. Durch die Analyse wurde der Körper als Toluyglycocoläthyläther, $\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_7) \text{--- COOC}_2\text{H}_5$ festgestellt.

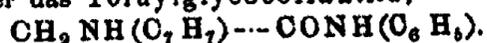
Toluyglycocolamid.

Die Einwirkung des Toluidins auf Monochloracetamid geht nicht so einfach von Statten. Erhitzt man 2 Mol. Toluidin mit 1 Mol. Amid selbst nicht höher, als bis das Amid eben geschmolzen ist, so entsteht doch schon, wie bei der Einwirkung des Anilins, in Folge einer secundären Umsetzung unter sehr heftiger Reaction das Toluidid des Toluyglycocols und Chlorammonium, die Amidgruppe des Glycocols wird durch die Toluididgruppe ersetzt. Man darf daher auch hier nur 1 Mol. Toluidin auf 1 Mol. Monochloracetamid einwirken lassen und das Gemisch beider nicht auf freiem Feuer erhitzen, da sehr häufig, nachdem die Flamme schon entfernt ist, eine so heftige Reaction eintritt, dass das gebildete Product fast vollständig verkohlt. Regelmässiger ist die Einwirkung bei der Temperatur des Wasserbades. Obgleich das Monochloracetamid für sich erst bei 119°.5 schmilzt, löst es sich alsdann doch in dem Toluidinöl. Je nach der Dauer der Einwirkung erhält man aber auch auf diese Weise drei verschiedene Producte. Um das Amid des Toluyglycocols zu gewinnen, erhitzt man gerade nur so lange, bis man eine klare Flüssigkeit erhalten hat, lässt unter Umrühren erkalten und wiederholt diese Operation nochmals; nach ihrer Beendigung lässt sich Salzsäure in grossen Mengen nachweisen. Hierauf wird das Product in heisser verdünnter Salzsäure gelöst, aus der sich bei beschleunigter Abkühlung kleine, glänzende Blättchen, bei langsamer Nadeln und Prismen absetzen. Zur Entfernung des etwa noch unzeretzt gebliebenen Monochloracetamids krystallisirt man den Körper einige Male aus heissem Wasser um und erhält so schliesslich ein reines Product, das bei 162—163° unter Bräunung schmilzt. Hat man bei der Operation neben diesem Körper auch das eine oder das andere oder beide oben schon angedeutete Producte erhalten, so lässt er sich auch von diesen durch Lösen in nicht zu viel heissem Wasser ohne allzu grosse Schwierigkeit trennen. Der Körper ist schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in Aether und sehr löslich in heissem Wasser und Alkohol; über seinen Schmelzpunkt erhitzt, spaltet er Toluidin ab. Die durch die Analyse gefundenen Werthe entsprachen dem Toluyglycocolamid,



Toluylglycocollanilid.

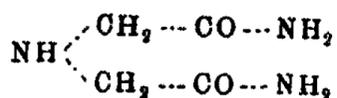
Wird 1 Mol. Monochloracetanilid mit etwas mehr als 2 Mol. Toluidin über freiem Feuer geschmolzen, so bildet sich Salzsäure in grossen Mengen. Versucht man darauf, das Reactionsproduct in Wasser zu lösen, so scheidet sich zunächst ein Oel ab, das nach Entfernung des überschüssigen Toluidins durch Salzsäure alsbald erstarrt; nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man den Körper in feinen, weissen Nadeln, die den Schmelzpunkt 82 bis 88° besitzen. Sie sind fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer in heissem, leicht in Alkohol und Aether. Der Analyse nach ist der entstandene Körper das Toluylglycocollanilid,



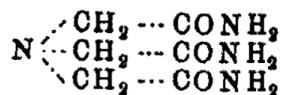
Toluylglycocolltoluidid.

Um das Toluylglycocolltoluidid zu erhalten, sind verschiedene Wege gegeben. Oben ist schon angeführt worden, dass es sich mit Leichtigkeit durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. Monochloracetamid mit 2 Mol. Toluidin bildet; durch Umkrystallisiren des Körpers aus Alkohol erhält man ihn rein. — Es entsteht ferner durch Zusammenschmelzen von Chloracetylchlorid oder Chloracetoluidid mit überschüssigem Toluidin und wird nach Zusatz von Salzsäure durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. — Am besten ist seine Darstellung aus Monochloressigsäure und Toluidin, und zwar wendet man, da es sich in jedem Falle bildet, um keinen Verlust an Monochloressigsäure zu erleiden, 1 Mol. derselben auf 3 Mol. Toluidin an. Das Gemisch beider wird in einem Kolben so lange über freiem Feuer erhitzt, bis eine heftige Reaction eintritt, die sich durch starke Blasenbildung innerhalb der Flüssigkeit äussert. Hierauf entfernt man das Feuer, lässt die Reaction ruhig zu Ende gehen und kocht die erstarrte Masse mit Wasser aus, welches neben sehr geringen Mengen des Toluidids nur salzsaures Toluidin löst. Der Rückstand wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, bis die Mutterlauge ganz farblos erscheint. Man erhält auf diese Weise einen in weissen, silberglänzenden Blättchen krystallisirenden Körper, der selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich ist, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leicht in heissem und in Aether. Er spaltet, mit Baryhydrat gekocht, Toluidin ab. Durch Kochen mit Salzsäure entsteht kein Salz; dieses wird erst durch Ueberleiten von Salzsäure über die auf 100° erwärmte Masse gebildet und zersetzt sich schon durch Kochen mit Wasser. Der Körper schmilzt bei 136°, erhält man ihn längere Zeit auf dieser Temperatur oder erhitzt man stärker, so zersetzt er sich unter starker Bräunung, indem er Toluidin abgibt; mit Wasser bis auf 200° erhitzt, erleidet es keine Veränderung. Die Analyse zeigte, dass Toluylglycocolltoluidid, $\text{CH}_2 \text{NH}(\text{C}_7 \text{H}_7) \text{--- CONH}(\text{C}_7 \text{H}_7)$, entstanden war.

Ich habe schon früher auf Heintz' Arbeiten¹⁾ verwiesen, der darin die Ansicht zu begründen sucht, dass das Glycocollamid Oxäthylenharnstoff, das zweite Glied einer homologen Reihe von Harnstoffen sei, die mit dem gewöhnlichen Harnstoff beginne und gewiss noch über jenes hinausgehe. Er beweist dies unter anderem durch zwei Synthesen des Harnstoffs durchaus analoge Bildungsweisen, die ich durch die Darstellung des diphenylirten und ditoluyirten Oxäthylenharnstoffs, des Phenylglycocollanilids und des Toluylglycocolltoluidids, aus Chloracetylchlorid und Anilin resp. Toluidin, entsprechend der Harnstoffbildung aus Chlorkohlenoxyd und Ammoniak von Natanson²⁾ und später von Bouchardat³⁾ noch vervollständigt habe. Heintz hat dann ferner das Biuret des Oxäthylenharnstoffs, das Diglycolamidsäurediamid:



erhalten⁴⁾, ohne jedoch seine directe Entstehungsweise aus dem Oxäthylenharnstoff nachweisen zu können, da er dasselbe neben diesem und dem Nitril des Oxäthylenharnstoffs, dem Triglycolamidsäuretriamid



fertig gebildet vorfand, gerade wie ich die diphenylirten und ditoluyirten Derivate desselben⁵⁾ durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Monochloracetanilid und Monochloracetoluidid erhielt. Aus den substituirten Oxäthylenharnstoffen lassen sich die Biurete jedoch auch direct darstellen. Erhitzt man die Derivate des Phenyl- oder des Toluylglycocolls, welche 2 Stickstoffatome enthalten, einige Zeit über ihren Schmelzpunkt, so findet alsbald eine Zersetzung statt, und zwar tritt, entsprechend der hypothetischen Bildung des Diglycolamidsäurediamids aus dem Glycocollamid, eins der an der Gruppe CH_2 haftenden substituirten Ammoniake aus je 2 Mol. aus, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man Glycocollderivate, an deren CH_2 - und CO -Gruppe sich verschiedene Ammoniaksubstitute befinden, dieser Operation unterwirft. Ich habe bis jetzt nur das Toluylglycocollamid und das Toluylglycocolltoluidid nach dieser Richtung untersucht.

¹⁾ Heintz, Ann. Chem. Pharm. CXL, 276; ebendas. CXLVIII, 200 und CV, 70.

²⁾ Natanson, Ann. Chem. Pharm. IIC, 287.

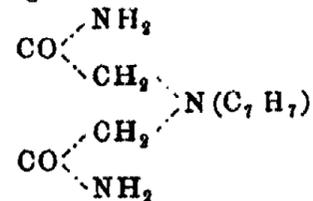
³⁾ Bouchardat, Compt. rend. LXI, 961.

⁴⁾ Heintz, Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 177.

⁵⁾ Vergl. meine frühere Notiz: „Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Monochloressigsäure und seine Derivate“.

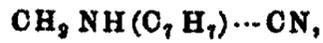
Erhält man Toluyglycocollamid einige Zeit in einem offenen Schälchen geschmolzen, so bemerkt man bald, dass Toluidin entweicht. Der erkaltete krystallinische Rückstand ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, während das Amid mit Leichtigkeit davon gelöst wird. Nachdem etwa vorhandenes Amid durch Alkohol fortgewaschen ist, erhält man den Körper durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in schön irisirenden Blättchen und kurzen dicken Prismen. Anstatt aus dem Toluyglycocollamid kann man die Verbindung leichter direct aus Monochloracetamid und der äquivalenten Menge Toluidin erhalten; sie ist einer der beiden oben erwähnten Körper, die man bei der Darstellung des Toluyglycocollamids in kleinerer oder grösserer Menge als Nebenproducte erhält, je nachdem man das Gemisch von 1 Mol. Monochloracetamid und 1 Mol. Toluidin kürzere oder längere Zeit auf dem Wasserbade geschmolzen erhält; in diesem Falle bildet sich also der neue Körper schon weit unter dem Schmelzpunkt des Toluyglycocollamids, wohl in Folge der Gegenwart freier Salzsäure, die Toluidin entziehend wirkt. Durch Behandeln des Products mit wenig kaltem Alkohol bleibt ein schwer löslicher Körper zurück, der, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, ebenfalls schön irisirende Blättchen und Prismen bildet, die bei 250° unter Zersetzung schmelzen; sie sind sehr schwer löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol und Aether.

Die Analyse ergab genau die von dem Körper

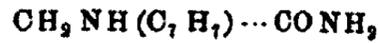


verlangten Zahlen, d. h. der Körper ist das Diglycoltoluididsäurediamid oder das Monotoluyloxäthylenbiuret.

Bei einiger Uebung kann man entweder die Bildung dieses Körpers oder die des Toluyglycocollamids vermeiden; bildet sich ersterer, so ist er fast immer in geringer Menge von einem dritten Körper begleitet. Von diesem lässt das Biuret sich trennen, indem man aus dem Filtrat der mit wenig Alkohol behandelten Masse mit Wasser einen in schönen, sehr feinen Nadeln krystallisirenden Körper ausfällt, und öfter von neuem in Alkohol löst und mit Wasser fällt. Hat man alle drei Körper beisammen, so wird zunächst mit wenig kochendem Wasser das Amid entfernt und der Rückstand behandelt, wie eben angegeben. Dieser dritte, in Nadeln krystallisirende Körper schmilzt unter Bräunung bei 126°, ist ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die bei der Analyse gefundenen Werthe stimmten annähernd für einen Körper von der Zusammensetzung

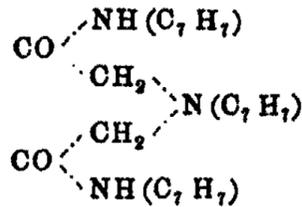


d. h. für das Nitril des Toluylglycocolls, das durch Wasseraustritt aus dem Toluylglycocollamid

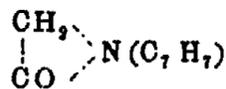


entstanden sein muss, analog der Bildung von Acetonitril aus Acetamid, die allerdings erst durch stark wasserentziehende Mittel herbeigeführt wird.

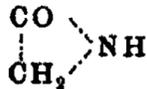
Erhitzt man das Toluylglycocolltoluidid in offenen Gefässen auf ungefähr 160–170°, so entweichen ebenfalls grosse Mengen von Toluidin, und das Product erstarrt beim Erkalten zu schön ausgebildeten Nadeln. In zugeschmolzenen Röhren geht die Zersetzung erst ungefähr bei 235° vor sich. Das gebildete Product wird hierauf, im letzteren Falle unter Zusatz von Salzsäure, wiederholt aus Alkohol umkrySTALLISIRT und scheidet sich schliesslich in sehr schönen langen, weissen Nadeln aus, die bei 251° schmelzen. Sie sind fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Aether. Nach Analyse sind sie das Diglycolltoluididsäureditoluidid oder das Tritoluyl-oxäthylbiuret von der Zusammensetzung



Durch weiteres Erhitzen der so entstandenen Oxäthylbiurete kann man vielleicht noch, unter Austritt eines zweiten Moleculs eines substituirten Ammoniaks, zu einem Homologon der Isocyanensäure und ihrer Aether gelangen. Einer derselben, der sich in unserem Falle bilden müsste, würde z. B. die Zusammensetzung



besitzen, während von dem Monotoluyl-oxäthylbiuret das dem Carbimid CO NH zunächst stehende Homologon



sich ableiten würde.

342. Granville Cole: Ueber Benzselaldehyd.

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

Die Untersuchung verschiedener organischer Selenverbindungen im hiesigen Laboratorium während des letzten Semesters veranlasste mich, die Darstellung des dem Bittermandelöl entsprechenden Selenkörpers zu versuchen. Derselbe wurde ohne alle Schwierigkeit erhalten. Die Selenkaliumlösung wurde durch Erhitzen vom Pentaselenphosphor mit einer alkoholischen Kalilösung, das Benzalchlorid durch Behandlung von Bittermandelöl mit Phosphorpentachlorid gewonnen. Beide Körper mischen sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung.

Die Mischung wurde längere Zeit erhitzt, bis alles Chlorkalium ausgefallen war. Die von dem Salze abgossene Lösung setzt beim Kühlen schöne gelbe Krystalle ab, welche durch mehrere Krystallisationen aus Alkohol gereinigt wurden.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung

	C ₇ H ₆ Se		
	Theorie.		Versuch.
C ₇	84	50.00	50.2
H ₆	6	3.57	3.98
Se	78	46.63	—
	168	100.00	

Das Selenbittermandelöl krystallisirt in gelben Nadeln, welche einen sehr unangenehmen Geruch besitzen. Es schmilzt bei 70°, ist leicht löslich in Alkohol und Aether. unlöslich sowohl in kaltem, als in heissem Wasser.

Auf die ätherische Lösung des Aldehyds wirkt trockenes Ammoniak gar nicht ein, auch nach dreissigstündigem Erhitzen mit Blausäure und Salzsäure auf 100° im zugeschmolzenen Rohr blieb er unverändert.

Der Benzselaldehyd verhält sich also gegen diese Reagentien ebenso indifferent wie sein Analogon, der Sulfaldehyd, mit welchem Körper Hr. A. Raab vor Kurzem im hiesigen Laboratorium ähnliche Resultate erhalten hat.

343. S. Gabriel: Notiz über Ammelid und Melanurensäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXV;
vorgelesen in der Sitzung vom 12. Juli vom Verfasser.)

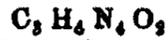
Mit der Darstellung der Melamverbindungen beschäftigt, schien es mir von Interesse, die Zusammensetzung des Ammelids zu untersuchen, da Liebig¹⁾ und Knapp²⁾ die Formel



¹⁾ Liebig, Ann. Chem. Pharm. X, 81.

²⁾ Knapp, Ann. Chem. Pharm. XXI, 248.

dafür aufstellen, während Gerhardt die Zusammensetzung

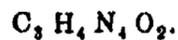


annimmt. Liebig verwarf die Gerhardt'sche Formel, entdeckte aber in Gemeinschaft mit Wöhler einen Körper in den Calcinationsrückständen des Harnstoffs, der der Formel $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$ entspricht. von Henneberg ¹⁾ Melanurensäure benannt worden ist und in der That auch aus dem Liebig'schen Ammelid entstehen kann, wie folgende Uebersicht der Melamkörper zeigt:

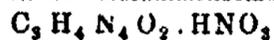
- | | |
|-------------------|--|
| 1) Melamin | $(\text{C}_3\text{N}_3)(\text{NH}_2)_3$ |
| 2) Ammelin | $(\text{C}_3\text{N}_3)(\text{NH}_2)_2\text{OH}$ |
| 3) Ammelid | $(\text{C}_3\text{N}_3)_2(\text{NH}_2)_3(\text{OH})_3$ |
| 4) Melanurensäure | $(\text{C}_3\text{N}_3)(\text{NH}_2)(\text{OH})_2$ |
| 5) Cyanursäure | $(\text{C}_3\text{N}_3)(\text{OH})_3$ |

Die Formeln 3 und 4 differiren, was den Kohlenstoff und Wasserstoff angeht, um $\frac{1}{10}$ resp. $\frac{4}{10}$ pCt., der Stickstoffgehalt ist bei der ersteren dagegen um 6 pCt. höher; ich habe daher vorzugsweise den Stickstoff bestimmt, und erhielt für Ammelid (aus salpetersaurem Ammelin durch Calcination bis zum Festwerden der breiigen Masse dargestellt) 50.71 — 51.59 pCt. N. Nach Knapp's Vorschrift bereitet, enthielt es 51.02 — 51.44 pCt. N. Aus Schwefelsäure und reinem Melam bereitet, ergab es den Stickstoffgehalt noch höher. Der Liebig'schen Formel entsprechen 49.41 pCt., der Gerhardt'schen 43.75 pCt. Stickstoff.

Dagegen erhielt ich ein constant zusammengesetztes Product durch Lösen von rohem Melam in concentrirter heisser Schwefelsäure, Fällen mit Alkohol und anhaltendes Auswaschen des Niederschlags mit kochendem Wasser. Das Product war schneeweiss und kreideartig und zeigte sich vollkommen identisch mit dem aus Harnstoff entstehenden Körper, den ich zur Vergleichung darstellte (ca. 1 pCt. Ausbeute); seine Zusammensetzung entsprach genau der Formel des Gerhardt'schen Ammelids:

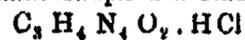


Auf die leichte Verbindbarkeit dieses Ammelids hat bereits Volhard ²⁾ aufmerksam gemacht. Ich habe das salpetersaure und salzsaure Salz dargestellt und untersucht. Ersteres stellt glänzende Krystallschuppen dar von der Zusammensetzung



N berechnet = 36.65 pCt., der Versuch gab 36.83 pCt.;

letzteres erhält man in mikroskopischen Nadeln von der Formel



Cl berechnet = 21.56 pCt., der Versuch gab 21.58 pCt.

¹⁾ Henneberg, Ann. Chem. Pharm. XCI., 264

²⁾ Diese Berichte VII. 92.

Im Verhalten gegen Salpetersäure zeigt das Gerhardt'sche Ammelid vom Liebig'schen grosse Verschiedenheit; denn ersteres giebt die genannte, leicht krystallisirende Verbindung, die in schwach saurem Wasser ohne Zersetzung löslich ist; die Lösung des letzteren in concentrirter Säure giebt gar keine oder nur undeutliche Anzeichen von Krystallisation, und lässt auf Zusatz einer ganz geringen Wassermenge das Ammelid wieder fallen. Die Annahme, dass Liebig's Ammelid ein Gemenge gleicher Molecule Ammelin $C_3H_5N_3O$ und Melapurensäure $C_3H_4N_4O_2$ sei, wodurch der obigen Formel Genüge geleistet würde, ist unhaltbar, weil beide supponirten Bestandtheile mit Salpetersäure leicht und schön krystallisirende Verbindungen eingehen, die selbst in schwach saurer Lösung beständig sind.

Weitere Versuche, einen Körper genau von der Zusammensetzung des Liebig'schen Ammelids zu erhalten, beschäftigen mich gegenwärtig.

344. A. Helms: Ueber einige Derivate der normalen Oenanthylsäure.

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

(Eingegangen am 25. August.)

Das von Bussy¹⁾ aus den Producten der trockenen Destillation von Ricinusöl dargestellte Oenanthol, der Aldehyd der O_7 -Reihe, und die entsprechende Monocarbonsäure, von Laurent²⁾ in unreinem Zustande gewonnen und Azolefensäure genannt, von Tilley³⁾ zuerst annähernd rein dargestellt und mit dem ihr seither verbliebenen Namen Oenanthylsäure belegt, sind so häufig Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, dass es fast zu verwundern ist, wie bisher in der 7. Reihe weder ein Homologon der Glycolsäure, noch des Glycocolls bekannt war, eine Lücke, deren Ausfüllung der Zweck der nachstehenden kleinen Untersuchung ist.

Die Frage, von welchem der vielen theoretisch möglichen Kohlenwasserstoffe C_7H_{16} das in Rede stehende Oenanthol ein Derivat sei, ist durch Schorlemmer's⁴⁾ Untersuchungen zu Gunsten des normalen Heptans

$CH_3 - - CH_2 - - - CH_3$
entschieden worden.

Das Oenanthol wurde nach der bekannten Methode als farblose, bei $155 - 156^{\circ}$ siedende Flüssigkeit gewonnen, und zum Theil mit

¹⁾ Bussy, Ann. Chem. Pharm. LX, 246.

²⁾ Laurent, Ann. chim. phys. XXVIII, 257.

³⁾ Tilley, Ann. Chem. Pharm. XXXIX, 160.

⁴⁾ Schorlemmer, Ann. Chem. Pharm. CLXI, 280 und CLXX, 137.

Salpetersäure, zum Theil mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt; beide Methoden lieferten gleich gute Resultate. Die Säure siedete bei 220 — 222°.

Monobromönanthylsäure. Gleiche Mol. Oenanthylsäure und Brom wurden einige Stunden lang bei 140 — 160° digerirt.

Das dunkelbraune Reactionsproduct konnte nicht unzersetzt destillirt werden und widerstand auch anderen Reinigungsversuchen, so dass zu den weiteren Arbeiten die rohe, nur von nicht angegriffener Oenanthylsäure durch Destillation mit Wasserdampf befreite, gebromte Säure verwendet werden musste.

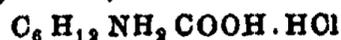
Amidoönanthylsäure. Monobromönanthylsäure in mit Ammoniak gesättigter alkoholischer Lösung wurde 3 bis 4 Stunden im Wasserbade digerirt; die nach dem Erkalten der Flüssigkeit ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Waschen mit Weingeist, Verwandeln in die Bleioxydverbindung, Entfernen des Blei's durch Schwefelwasserstoff und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt und stellten dann farblose, sechseckige Tafeln oder ovale büschelig vereinigte Blättchen vor.

Die davon gemachten Analysen zeigen, dass der Körper nach der Formel $C_7H_{15}NO_2$ zusammengesetzt, also, wie seiner Entstehungsweise nach zu vermuthen, Amidoönanthylsäure ist.

	Theorie.		Versuch.			
			1.	2.	3.	4.
C ₇	84	57.93	57.67	57.80	—	—
H ₁₅	15	10.35	10.22	10.62	—	—
O ₂	32	22.07	—	—	—	—
N	14	9.65	—	—	9.79	9.76.
	<u>145</u>	<u>100.00.</u>				

Das Glycocoll der C₇-Reihe ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem, auch in verdünntem Weingeist, nicht in absolutem Alkohol und Aether löslich. Beim Erhitzen sublimirt ein kleiner Theil unzersetzt, die Hauptmenge verkohlt unter Ausstossung alkalisch reagirender Dämpfe.

Das betreffende Kupfersalz, ein dunkelblauer amorpher, in Wasser, Alkohol und Ammoniak fast unlöslicher Körper, enthält 18.15 pCt. Cu; die Formel $Cu(C_7H_{14}NO_2)_2$ verlangt 18.06 pCt. Löst man Amidoönanthylsäure in Chlorwasserstoffsäure und lässt unter der Luftpumpe verdampfen, so erhält man ziemlich lange, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Prismen, welche nach völligem Austrocknen unter der Luftpumpe 19.17 pCt. Cl enthalten, also das Chlorhydrat der Amidoönanthylsäure, aus dessen Formel



19.55 pCt. Cl zu berechnen sind.

Das Chlorhydrat der Amidoönanthylsäure reagiert sauer und ist, völlig trocken, ein gelbliches, fettig anzuführendes Pulver, welches im Wasserbade Chlorwasserstoff verliert, so dass drei Proben derselben Substanz nach verschieden langem Trocknen bei 100° 15.12, 12.55 und 9.37 pCt. Cl enthielten.

Mit Platinchlorid giebt es ein in Wasser, Weingeist und Aether lösliches Doppelsalz.

Oxyönanthylsäure. Zu ihrer Darstellung wurde Amidoönanthylsäure in bekannter Weise mit salpetriger Säure behandelt. Die Ausbeute war gering.

Nicht viel günstigere Resultate wurden durch andauerndes Kochen einer wässrigen Lösung des monobromönanthylsauren Kaliums erzielt; die Umsetzung war nach 12 Stunden noch eine unvollständige.

Zum Ziele führte endlich ein etwa dreistündiges Erhitzen der erwähnten Lösung auf 140°. Die stark saure Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt, welcher beim Verdunsten eine ölige, bald krystallinisch erstarrende Substanz hinterliess.

Die von der reinen Verbindung gemachten Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen beweisen, dass dieselbe Oxyönanthylsäure ist. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

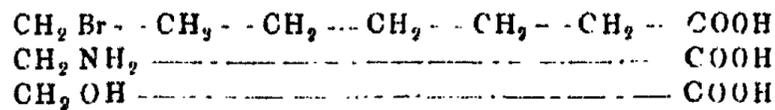
	Theorie.		Versuch.	
C ₇	84	57.53	57.10	57.32
H ₁₄	14	9.59	9.77	9.79
O ₃	48	32.88	—	—
	146	100.00.		

Die Milchsäure der siebenten Reihe ist in Weingeist und Aether sehr leicht löslich, und hinterbleibt bei schnellem Abdampfen dieser Lösungen als farbloses, bald krystallinisch erstarrendes Oel; bei sehr langsamem Verdunsten krystallisiert sie in langen Prismen.

In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leicht in heissem, scheidet sich aber beim Erkalten ölig ab und erstarrt unter Wasser nicht.

Sie schmilzt bei 59—60°, wird bei 55—56° wieder fest, bei stärkerem Erhitzen sublimiert ein kleiner Theil unzersetzt.

Von Salzen derselben habe ich das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz (in Wasser leicht löslich, nicht krystallisierend), ferner eine Kupfer-, Silber-, Blei-, Barium- und Mercuriumverbindung dargestellt; nur das Kupfer- und Silbersalz habe ich krystallisiert erhalten können. Wird die Oxysäure mit oxydirenden Agentien (K₂Cr₂O₇ u. H₂SO₄) behandelt, so erhält man eine körnige krystallinische Masse (Ausbeute sehr gering), deren Schmelzpunkt 130° auf Pimelinsäure und demnach darauf hindeutet, dass das Brom, resp. die OH- und NH₂-Gruppe ein H-Atom in der einzigen Methylgruppe der Oenanthylsäure ersetzt hat, die Formeln der Monobrom-, Amido- und Oxyönanthylsäure also



geschrieben werden müssen.

Der Oxyönanthylsäuremethyläther wurde durch Einwirkung von Jodmethyl auf Silberoxyönanthylat dargestellt

Er ist eine farblose neutrale Flüssigkeit, siedet bei 160—165°, ist in Aether und Weingeist in allen Verhältnissen, in Wasser nicht löslich, wird aber durch letzteres allmählig zersetzt.

Eine Analyse ergab 59.77 pCt. C und 10.25 pCt. H, der Körper $\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{OHCOOCH}_3$ verlangt 60.0 pCt. C und 10.0 pCt. H.

Oxyönanthylamid erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf den eben beschriebenen Aether. Eine Verbrennung wies 57.81 pCt. C und 10.60 pCt. H, eine Stickstoffbestimmung 9.65 pCt. N nach; die Theorie verlangt für $\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{OHCONH}_2$ 57.93 C, 10.35 H, 9.65 N.

Es krystallisirt in sechseitigen Tafeln, schmilzt bei 147°, ist in heissem Wasser leicht löslich, weit leichter als die isomere Amidoönanthylsäure, löslich auch in gewöhnlichem Weingeist. Mit Salzsäure verbindet es sich nicht, durch fixe Alkalien wird es in Ammoniak und Oxyönanthylsäure zerlegt.

345. C. Loring Jackson: Ueber die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Acetanilid.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXVII; eingegangen am 24. August.)

In seiner Inauguraldissertation hat Hr. Hans Brakebusch¹⁾ Versuche über die Einwirkung von Salzsäure auf Acetanilid beschrieben, in welchen er die Bildung von Tolunitril beobachtet hat.

Es schien mir nicht uninteressant, diese den angeführten Ergebnissen nach nicht unwichtige Reaction einer näheren Prüfung zu unterwerfen.

Da eine in kleinerem Maassstabe ausgeführte Operation nicht zu dem erwarteten Resultate führte, sah ich mich veranlasst, den Versuch mit einer grösseren Menge Substanz auszuführen, indem ich mich bestrebe, auf das Genaueste nach der von Hrn. Brakebusch gegebenen Vorschrift zu arbeiten.

300 Grm. Acetanilid wurden unter gelindem Erwärmen in roher Salzsäure gelöst und die Lösung in einem Strom Salzsäuregas destillirt.

¹⁾ Hans Brakebusch, Ueber Derivate der acetylrten Aminbasen der Benzolreihe. Inaug.-Dissert. der philos. Facultät der Univers. Göttingen. Hamburg 1878.

Nach etwa 9 Stunden waren 1625 Grm. Flüssigkeit übergegangen, welche, da keine im Destillat sich sammelnde ölige Flüssigkeit, wie sie Hr. Brakebusch beobachtet hat, erscheinen wollte, theilweise mit Kalk neutralisirt und dann mit Aether ausgezogen wurde.

Der ätherische Auszug lieferte beim Verdunsten wenige Tropfen eines braunen Oeles, das beim Kochen mit Natronlauge ebensowenig Ammoniak entband, als es sich durch Digestion mit Salzsäure in eine unlösliche Säure überführen liess.

Der Rückstand in der Retorte bestand aus salzsaurem Anilin.

Genau dasselbe Resultat wurde erhalten, als man Wasserdampf anstatt des Salzsäuregases anwandte. Es entstand stets Essigsäure und salzsaures Anilin, ohne dass jemals auch nur die geringste Spur eines Nitrils aufgetreten wäre.

Von diesem Resultat noch nicht befriedigt, habe ich, in der Hoffnung, das Nitril schliesslich doch zu erhalten, die Wirkung noch anderer wasserentziehender Mittel auf Acetanilid untersucht, aber ebenfalls ohne jeden Erfolg.

Salzsäuregas wirkt auf trocknes Acetanilid nicht sehr heftig ein. Neben unverändert gebliebenem Amide wurde Anilin und eine wässrige Flüssigkeit erhalten, die keine Nitrilreaction gab. Ein Theil der Substanz verkohlte.

Mit Zinkchlorid bildete sich zunächst neben geringen Mengen eines basischen Productes die Doppelverbindung von Zinkchlorid mit Anilin $(C_6H_5NH_2)_2ZnCl_2$, welche durch stärkeres Erhitzen in ein zähes, anilinhaltiges Oel verwandelt wurde, ohne dass ein Nitril auch nur spurenweise unter den Reactionsproducten aufgetreten wäre.

Mit Calciumchlorid wurden ähnliche Resultate erhalten. Auch bei der Behandlung des Acetanilids mit Phosphorsäureanhydrid trat kein Nitril auf; der grösste Theil der Substanz wurde verkohlt, während man neben zurückgebildetem Anilin noch einen andern Körper beobachtete, dessen weitere Untersuchung indess nicht lohnend erschien.

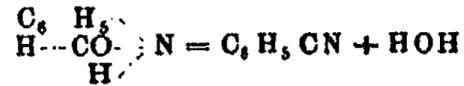
Aus diesen Versuchen ersieht man, dass, wenn sich überhaupt durch die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf das Acetanilid ein Nitril erzeugt, wie das Hr. Brakebusch beobachtet hat, die Bildung desselben in so infinitesimaler Quantität erfolgt, dass sich diese Reaction zur Darstellung der Nitrile nicht empfehlen dürfte.

Das Acetanilid verhält sich also, wie aus dem Vorstehenden erhellt, anders wie das Formanilid, von dem Hr. Prof. Hofmann ¹⁾ gezeigt hat, dass es bei der Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln theilweise in Benzonitril übergeht.

Diese Verschiedenheit des Verhaltens lässt sich aber ohne jede Schwierigkeit erklären.

¹⁾ Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CXLII, 121.

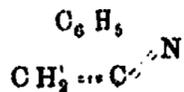
Wenn die Constitution des Formanilids durch die Formel:



versinnlicht wird, so ergibt sich diejenige des Acetanilids durch den Ausdruck:



Spaltet sich bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel beim Formanilid Wasser ab, so wird die Analogie beim Acetanilid den Austritt von Methylalkohol erwarten lassen, und man müsste nicht, wie Hr. Brakebusch angiebt, Tolunitril, sondern Benzonitril erhalten. Spaltete sich aber auch wirklich Wasser ab, so würde man aller Wahrscheinlichkeit nach kein Nitril, sondern einen Körper von der Formel:



erhalten, welcher kaum in glatter Weise die von Hrn. Brakebusch beschriebene α -Toluylsäure liefern könnte.

346. C. Loring Jackson: Notiz über Derivate des Tribrombenzols aus Tribromanilin

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

(Eingegangen am 25. August.)

Den Ausgangspunkt für die folgenden Versuche bildete aus Tribromanilin dargestelltes, bei 118.5° schmelzendes Tribrombenzol, welches zuerst von Stüber¹⁾, später von V. Meyer und Stüber²⁾ näher untersucht worden ist.

Nitrotribrombenzol (C₆H₂NO₂Br₃)

Rauchende Salpetersäure wirkt erst bei etwas erhöhter Temperatur auf das obige Tribrombenzol ein. Kocht man letzteres damit, bis die heftige Entwicklung der rothen Dämpfe aufhört, so wird durch Wasser ein Nitroderivat gefällt, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether leicht im reinen Zustande gewonnen werden kann. Dasselbe bildet harte, gelblichweisse, rhombische Zwillingskrystallblättchen, welche bei 124.5° schmelzen und

¹⁾ Stüber, diese Berichte IV, 961.

²⁾ V. Meyer und C. Stüber, Ann. Chem. Pharm. CLXV, 178.

fast vollständig geruchlos sind. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in heissem, leicht löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, etwas löslich in Eisessig. Sie ist nach den damit angestellten Elementaranalysen Nitrotribrombenzol.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C ₆	72	20.00	20.13	—
H ₃	2	0.55	1.00	—
N	14	3.89	—	3.75
O ₂	32	8.89	—	—
Br ₃	240	66.67	—	—
	360	100.00		

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht das soeben beschriebene Nitrotribrombenzol in das nämliche Tribromanilin über, welches zur Herstellung des angewandten Tribrombenzols gedient hat.

Dinitrotribrombenzol.

Durch längeres Digeriren mit einem Gemisch aus concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure wird Tribrombenzol in eine weisse Masse verwandelt, welche, wiederholt mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, weisse glänzende, bei 187° schmelzende Nadeln bildet. Die neue Verbindung ist in Wasser unlöslich, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich, leicht löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Von dem Mononitrotribrombenzol unterscheidet sie sich vornehmlich durch geringere Löslichkeit in Eisessig.

Die Substanz ist nach den davon gemachten Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen Dinitrotribrombenzol

	Berechnet.	Gefunden.
C	17.77	17.38
H	0.24	0.85

Die von mir dargestellten Verbindungen, Nitrotribrombenzol und Dinitrotribrombenzol, sind mit den gleich zusammengesetzten, von A. Mayer¹⁾ untersuchten Körpern nicht identisch, sondern isomer; Mayers Nitrotribrombenzol schmilzt schon bei 97°, sein Dinitrotribrombenzol bei 125°.

¹⁾ A. Mayer, Ann. Chem. Pharm. CXXXVII, 226.

347. C. O. Cech und A. Steiner: Notiz über Chlorbromessigsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXIX; eingegangen am 10. August.)

1 Mol. Monochloressigsäure und 1 Mol. Brom wirken bei 160° auf einander ein. Nach 3—4 Stunden ist die Reaction zu Ende, die Flüssigkeit wasserhell geworden. Beim Oeffnen der Röhren ist grosse Vorsicht nöthig, da in Folge der raschen Entwicklung der comprimierten Chlor- und Bromwasserstoffsäure leicht Explosionen entstehen. Es empfiehlt sich, die Röhren von Zeit zu Zeit zu öffnen, um sie des gewaltigen Drucks zu entlasten, und dann bis zur Vollendung der Reaction weiter zu erhitzen.

Aus dem zwischen 200 u. 230° siedenden farblos durchsichtigen Reactionsproduct wurde eine bei 201° constant siedende Flüssigkeit herausfractionirt, welche sich bei der Analyse als die reine Monochlormonobromessigsäure erwies. Die Säure hat einen stechenden Geruch und übt auf die Epidermis eine zerstörende Wirkung aus.

Wir haben vergeblich versucht, die Chlorbromessigsäure im krystallisirten Zustande zu gewinnen; selbst aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, wurde sie stets als eine Flüssigkeit erhalten; es ist dies auffallend, da sämtliche Chlor-, Brom- und Jodderivate der Essigsäure leicht krystallisiren.

Die Salze der Chlorbromessigsäure sind in Wasser leicht löslich, sogar auch das in Nadeln krystallisirende Silbersalz, dessen Lösung sich unter Ausscheidung von Chlor- und Bromsilber schnell zersetzt.

Den Aethyläther der Säure erhält man leicht durch Erhitzen der in Alkohol gelösten Säure im Wasserbade am Rückflusskühler. Er stellt eine farblose, bei 160—163° unter partieller Zersetzung siedende Flüssigkeit dar, welche einen angenehmen Geruch nach Pfeffermünz besitzt.

Durch Behandlung des Chlorbromessigsäureäthyläthers mit wässrigem Ammoniak erhält man das Amid der Säure, welches in langen, bei 126° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Die Analyse dieses wohl charakteristischen Körpers führte zu der Formel:



348. C. O. Cech: Ueber das Verhalten des Chloralhydrats bei der gleichzeitigen Einwirkung von Kaliumcyanid und Kaliumcyanat.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXX; eingegangen am 10. August.)

Die in der vorhergehenden Notiz beschriebenen Versuche über die Chlorbromessigsäure sind mir Veranlassung gewesen, auch die Dichloressigsäure etwas genauer zu studiren. Zur Darstellung einer

grösseren Menge dieser bis jetzt noch so wenig untersuchten Verbindung schien es angezeigt, die Methode anzuwenden; über welche Wallach ¹⁾ vor einiger Zeit der Gesellschaft Mittheilung gemacht hat und welche bekanntlich in der Einwirkung des Cyankaliums auf das Chloralhydrat besteht.

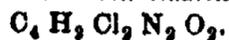
Bei diesen Versuchen habe ich einige Erscheinungen beobachtet, welche ich des Schlusses des Semesters halber der Gesellschaft mittheilen zu dürfen bitte, obwohl die Untersuchung noch nicht zu einem definitiven Abschlusse gekommen ist.

Wallach hat sich bei seinem Versuche concentrirter Lösungen von Chloralhydrat und Cyankalium bedient. Da jedoch bei Anwendung concentrirter Flüssigkeiten die Einwirkung eine sehr stürmische ist, die Mischung sich stark erwärmt und unter Entwicklung reichlicher Mengen von Blausäure durch Ausscheidung von Paracyan stark sich bräunt, so habe ich versucht, diesen Uebelstand zu beseitigen, indem ich mit verdünnten Lösungen arbeitete. Allein bei Anwendung verdünnter Lösungen von Chloralhydrat und Cyankalium findet die von Wallach beobachtete Ausscheidung von Krystallen von d'chlor-essigsäurem Kalium nicht mehr statt, sondern es tritt allmählich eine bis zur schwachen Erwärmung der Flüssigkeit sich steigernde Reaction ein, in welcher sich unter Entwicklung von Blausäure im Laufe einiger Stunden feine, kleine, weisse, prismatische Krystallnadeln in erheblicher Menge ausscheiden. Je verdünnter die beiden Lösungen sind, desto langsamer vollzieht sich diese Reaction, und man erhält in solchem Falle nach zwölfstündigem Stehenlassen des Gemisches prachtvolle, bis 1½ Zoll lange Krystallprismen. Erwärmung der verdünnten Lösungen muss sorgfältig vermieden werden, weil sich alsdann die Flüssigkeit bräunt, ohne Krystalle abzuscheiden. Die so dargestellte Verbindung enthält kein Kalium, sondern verflüchtigt sich, auf dem Platinbleche erhitzt, vollständig unter Entwicklung von nach Blausäure und Isonitrilen riechenden Dämpfen, ohne Rückstand zu hinterlassen. Die Krystallnadeln sind in Aether, Alkohol und Wasser löslich. In kaltem Wasser schwer löslich, können sie aus erwärmter wässriger Lösung nicht wiedergewonnen werden, da sie sich unter Abspaltung von Blausäure zersetzen. Aus Aether und Alkohol krystallisirt der Körper ohne Schwierigkeit. Man erhält ihn am besten rein, indem man die concentrirten alkoholischen Lösungen mit Wasser versetzt, welches ihn als schnell krystallinisch erstarrendes Oel ausfällt. Hat man nur bis zur Trübung Wasser zugefügt, so entsteht erst beim Umreiben mit einem Glasstabe ein voluminöser Niederschlag von feinen, weissen Krystallen. Sie schmelzen bei 80° und verflüchtigen sich mit charakteristischem Geruch bei 100° vollkommen. Der

¹⁾ Wallach, diese Berichte VI, 117.

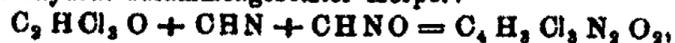
geschmolzene Körper erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden, strahligen Krystallmasse. Verdünnte Säuren üben selbst beim Kochen nur eine geringe Wirkung auf den Körper aus; durch Alkalien wird derselbe unter Abscheidung von Ameisensäure und bei weiterem Kochen von Kohlensäure zersetzt.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen führen zu der Formel:



	Versuch.			Theorie.
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	22.19	22.41	—	22.06
Wasserstoff	1.8	1.72	—	1.37
Chlor	48.3	47.5	47.7	48.96
Stickstoff	12.5	12.8	12.5	12.87
Sauerstoff	—	—	—	14.74
				100.00.

Obiger Formel entspricht ein aus Chloralhydrat, Blausäure und Cyansäurehydrat zusammengesetzter Körper:



und es lag somit die Vermuthung nahe, dass das in dem käuflichen Kaliumcyanid enthaltene Kaliumcyanat an der Bildung des Körpers theiligt sein möge. Der Versuch hat diese Vermuthung auf das durchschlagendste bestätigt. Weder durch die Einwirkung von ganz reinem Cyankalium, noch von reinem Kaliumcyanat lässt sich eine Spur des fraglichen Körpers erhalten. Giesst man hingegen zu einer Mischung von Chloralhydrat und reinem Cyankalium eine Lösung von Kaliumcyanat, so tritt sogleich eine deutlich wahrnehmbare Reaction ein. Es entwickelt sich Blausäure, und es erscheint als Endproduct der Reaction eine reichliche Menge des neuen Körpers.

Es gab noch einen anderen Weg, die oben angedeutete Formel zu prüfen. War der Körper durch die Einwirkung von Blausäure und Cyansäure auf das Chloralhydrat entstanden, so musste er sich auch durch Behandlung des von Bischoff und Pinner ¹⁾ im hiesigen Laboratorium erhaltenen Additionsproducts von Chloralhydrat und Blausäure mit Cyansäure gewinnen lassen. Der Versuch hat auch diese Voraussetzung in erwünschter Weise bestätigt. Versetzt man eine Lösung von Chloralcyhydrat mit einer Lösung von Kaliumcyanat, so erfolgt alsbald eine lebhaft Gasentwicklung, und nach kurzer Frist scheiden sich Krystalle aus, welche nach der Reinigung in allen ihren Eigenschaften mit denen der ursprünglich erhaltenen Verbindung übereinstimmen.

Ich beabsichtige, im kommenden Wintersemester den beschriebenen Körper einer näheren Prüfung zu unterwerfen und die angedeutete Reaction auch auf andere aldehydartige Körper auszudehnen.

¹⁾ Bischoff und Pinner, diese Berichte V. 118.

349. A. Steiner: Notizen vermischten Inhalts.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXI; eingegangen am 11. August.)

I. Ueber die Löslichkeit des Knallquecksilbers in Ammoniakflüssigkeit.

Da nach älteren Untersuchungen durch starke Basen die Hälfte des Metalls aus dem Knallquecksilber geschieden wird, wollte ich mich überzeugen, ob das in meiner Arbeit¹⁾ über die Einwirkung des Ammoniaks und substituierter Ammoniake auf Knallquecksilber, angenommene Knallquecksilberammonium, wodurch ich die Bildung der neben Harnstoff und Guanidin entstehenden Nitroproducte zu erklären suchte, in freiem Zustande existire und darstellbar sei.

Es wurde Knallquecksilber in Ammoniak gelöst, filtrirt und zur Krystallisation hingestellt; die sich ausscheidenden kleinen Kryställchen hatten jedoch genau die Zusammensetzung des Knallquecksilbers. Ich verfuhr nun so, dass Knallquecksilber mit etwas Wasser übergossen und ein Strom von Ammoniakgas eingeleitet wurde. Das Knallquecksilber wird rasch gelöst, und neu eingetragene Mengen gehen sogleich in Lösung über, ohne dass eine Ausscheidung von metallischem Quecksilber zu beobachten ist. Wenn man die durch die Absorption des Ammoniaks entwickelte Wärme bis etwa 30–35° steigen lässt, so nimmt die Lösung immer mehr Knallquecksilber auf und man erhält schliesslich eine gesättigte Knallquecksilberlösung, die noch warm filtrirt, Krystalle anschiessen lässt, die aus solllangen, schön ausgebildeten Säulen bestehen, in trockenem Zustande sehr explosiv sind, eine weisse Farbe besitzen, aber kein Ammoniak enthalten. Die Analyse ergab Quecksilberprocente, die für Knallquecksilber auf das genaueste stimmen.

Eine 30–35° warme Ammoniaklösung kann ungefähr das Vierfache ihres Gewichtes an Knallquecksilber lösen. Wird diese Lösung auf 60° erwärmt, tritt sogleich Zersetzung unter Quecksilberoxydabscheidung und Bildung von Harnstoff, Guanidin und den a. a. O. besprochenen Nitrokörpern ein.

Es scheint demnach, dass ein Knallquecksilbermolecul mit theils ammoniakalischer Basis, das zu den a. O. besprochenen Zersetzungsproducten Anlass giebt, sich nur im Momente der Zersetzung bildet, worauf das Vorhandensein von metallischem Quecksilber im Quecksilberoxydniederschlage hindeutet.

II. Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf Knallquecksilber.

Versuche von Liebig, Kekulé und Anderen zeigten, dass Knallquecksilber, unter Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff

¹⁾ Steiner, diese Berichte VIII, 518.

in Sulfocyanammonium und Kohlensäure zerlegt werde. Mehrfache Gründe, insbesondere, dass sich Kohlensäure nur dann leicht entwickelt, wenn die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung erwärmt wird, liessen mich annehmen, dass dies nur secundäre Zersetzungsproducte seien. Von der Richtigkeit dieser Annahme wurde ich überzeugt, als ich lufttrockenes Knallquecksilber unter wasserfreiem Aether bei guter Kühlung mit trockenem Schwefelwasserstoff zersetzte.

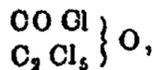
Der vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Aether hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten, ausser einem weissen Körper, der unter dem Mikroskop aus regelmässig ausgebildeten Nadelchen besteht, noch eine wässrige Lösung von Sulfocyanammonium. Der in Aether lösliche und umkrystallisirte weisse Körper wurde vorläufig nach der Formel $C_2 H_2 N_4 O_2 S_2$ zusammengesetzt gefunden. Der Körper ist in Wasser unlöslich, sehr leicht zersetzlich; Sommertemperatur genügt, den trockenen Körper nach wenigen Stunden zu Kohlensäure, Sulfocyanensäure und freiem Schwefel zu zersetzen.

Ich hatte diesen Körper während des letzten strengen Berliner Winters in grosser Menge dargestellt; als ich im Laufe dieses Sommers die Untersuchung wieder aufnehmen wollte, fand ich das Präparat in eine breiige Masse zerflossen, welche freies Schwefel und Sulfocyanverbindungen enthielt. Es war auch nicht möglich, während des Sommers den Körper ohne merkliche Zersetzung zu gewinnen, so dass ich die weitere Untersuchung für den Winter zurücklegen muss.

III. Ueber die Wirkung des Phosphorwasserstoffs auf substituirte Essigsäurechloride.

Bei der sorgfältigen Untersuchung, welche die den Aminen entsprechenden Phosphine erfahren haben, muss es auffallen, dass Phosphorverbindungen, welche den Amidien entsprechen, bis jetzt fast unbeachtet geblieben sind. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Hofmann und im Anschluss an dessen Untersuchung über die Phosphine, habe ich mich mit der Darstellung der Phosphide beschäftigt und zu dem Ende zunächst einige ältere Versuche von Cloëz¹⁾, auf welche mich Hr. Hofmann aufmerksam machte, wieder aufgenommen.

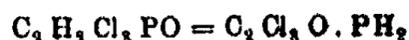
Cloëz hatte durch die Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf den perchlorirten Ameisensäure-Aethyläther



welcher bekanntlich in der Wärme in Phosgengas und das Chlorid

¹⁾ Cloëz, Ann. chim. phys. [3] XVII, 309.

der Trichloressigsäure zerfällt, sowie auf letzteres Chlorid selbst, eine Verbindung



erhalten, welche, wie es scheint, bisher nicht wieder dargestellt worden ist. Bei einer Wiederholung dieser Versuche wurden genau die Erscheinungen beobachtet, welche Cloëz beschrieben hat.

Die Umwandlung des Trichloracetylchlorids in Trichloracetylphosphid geht nicht mit der Leichtigkeit von statten, welche den Uebergang in Trichloracetamid charakterisirt, nichtsdestoweniger schien diese Reaction den Weg anzudeuten, auch die übrigen Phosphide zu erzeugen.

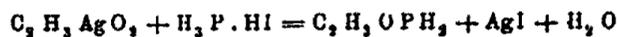
Es wurde zunächst die Einwirkung des normalen Acetylchlorids auf Phosphorwasserstoff studirt. Es ist mir jedoch bis jetzt nicht gelungen, auf diese Weise das dem Acetamid entsprechende Phosphid darzustellen. Immer wurde unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure ein gelber flockiger Körper gebildet, welcher seinen Eigenschaften und einer Analyse nach fester Phosphorwasserstoff zu sein scheint.¹⁾ Merkwürdigerweise lassen sich dagegen die den anderen chlorirten Essigsäuren entsprechenden Phosphide darstellen. Ich habe seit meiner Rückkehr nach Ungarn vorzugsweise das Monochloracetylphosphid studirt. Man erhält dasselbe leicht, wenn man einen trockenen Strom PH_2 so lange in das Chlorid leitet, als noch Gasblasen durch die Masse streichen können. Während dieser Zeit entwickelt sich fortwährend Salzsäure. Die etwas dunkel gefärbte halb feste Masse wird mit kaltem Wasser in einem Mörser so lange durchknetet, bis dieselbe zu einem gleichmässigen gelblichweissen Pulver zerfallen ist. Dasselbe wird im luftleeren Raum getrocknet, in Aetheralkohol gelöst, filtrirt und die Lösung unter der Pumpe verdampft.

Der Körper stellt ein weisses, etwas in's Gelbliche spielendes Pulver dar, welches in feuchtem Zustande langsam zu Chloressigsäure und Phosphorwasserstoff zersetzt wird.

Wird die alkoholische Lösung des Phosphids im Wasserbade verdampft, so hinterbleibt ein stark sauer reagirender, nicht mehr fest

¹⁾ Das Ergebnis des Hrn. Steiner kann ich in jeder Weise bestätigen. Ich habe gleichfalls den beschriebenen Versuch des Oestereu angestellt, ohne die gesuchte Verbindung erhalten zu können. Auch die entsprechende Reaction in der Benzoylreihe hat kein befriedigendes Resultat geliefert.

Noch mag bei dieser Gelegenheit eines Versuches gedacht werden, dem Acetylphosphid auf anderem Wege beizukommen. Essigsaures Silber und Phosphoniumjodid wurden bei 150° digerirt, in der Hoffnung, dass die Umsetzung nach der Gleichung



stattfinden möge. Aber auch in diesem Versuche wurde der gesuchte Körper nicht erhalten. Dagegen hatten sich neben dem Jodsilber zollange, prachtvolle weisse Spiesse gebildet, deren Zusammensetzung, da sie sich nur schwierig von dem Jodsilber trennen lassen, noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist. Die Analyse lieferte 54.08 pCt. Jod, 20.04 pCt. Silber und 6.78 pCt. Phosphor. A. W. H.

werdender Syrup. Auf dem Platinblech entzündet sich das Phosphin und hinterlässt Kohle.

Die Analyse führt zu der Formel



	Theorie.	Versuch.
Cl	32.12	32.78
P	28.05	27.16.

Das Phosphin wurde bei 100° getrocknet.

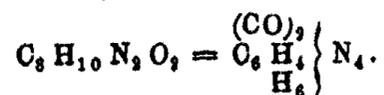
350. E. B. Warder: Notiz über Phenylharnstoff.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXII; eingegangen am 1 August.)

Bis jetzt sind die Cyanate und Sulfoeyanate, welche den Diaminen entsprechen, nur wenig untersucht worden. Im Anschluss an eine vor Kurzem von Hrn. Lussy ausgeführte Untersuchung über die der Tolylreihe angehörenden Körper, habe ich mich mit den entsprechenden Abkömmlingen des Phenylendiamins, und zwar des aus Dinitrobenzol dargestellten, beschäftigt. Der Schluss des Semesters hat mich indessen überrascht, ehe meine Versuche beendet waren; daher erlaube ich mir nur, der Gesellschaft kurz die Eigenschaften des Phenylharnstoffs, den ich bereits dargestellt habe, und welcher als Ausgangspunkt für die Arbeit dienen soll, mitzutheilen.

Er bildet sich leicht durch Digestion von Kaliumcyanat mit salzsaurem Phenylendiamin. Es entsteht eine in Wasser schwer lösliche Verbindung, welche sich durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser oder aus verdünnten Säuren (Salzsäure oder Essigsäure) leicht reinigen lässt. Man erhält auf diese Weise Krystalle, welche in heissem Wasser schwer löslich, noch weniger löslich in Alkohol sind. Gewöhnlich sind sie etwas röthlich gefärbt. Durch Sublimation können, obwohl unter grossem Verlust an Substanz, farblose, sternförmig gruppirte Nadeln erhalten werden. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt über 300°.

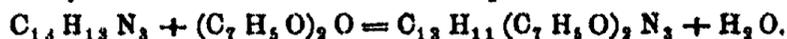
Die Analyse führte, wie sich erwarten liess, zu der Formel



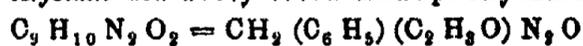
351. David M'Creath: Einwirkung von Säureanhydriden auf Guanidin und Guanidinderivate.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. OCLXXIII; eingegangen am 1. August.)

Vor Kurzem habe ich¹⁾ der Gesellschaft mitgeteilt, dass ich bei der Einwirkung des Benzoësäureanhydrids auf Diphenylguanidin ein dibenzoylirtes Derivat dieses letzteren Körpers erhalten habe:



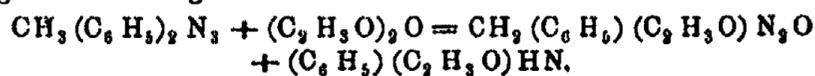
Behandelt man das Diphenylguanidin mit Essigsäureanhydrid, so verläuft die Reaction in anderem Sinne. Erhitzt man die beiden Substanzen mehrere Stunden lang auf 100°, so entsteht eine ölige Verbindung, welche an siedendes Wasser einen krystallisirten Körper abgibt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich derselbe in schönen Nadeln aus, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt 183° zeigen. Die Analyse zeigte, dass diese Krystalle den acetylirten Monophenylharnstoff



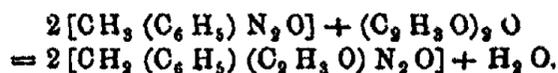
darstellen.

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C ₉	108	60.67	60.36	—
H ₁₀	10	5.61	5.92	—
N ₂	28	15.73	—	15.5
O ₂	32	17.99	—	—
	178	100.00.		

Die Bildung erfolgt unter Ausscheidung von Acetanilid nach folgender Gleichung:



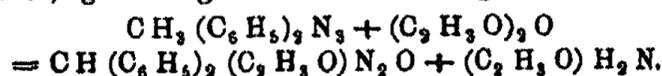
Derselbe Körper lässt sich auch direct aus dem Monophenylharnstoff darstellen. Erhitzt man letzteren mehrere Stunden lang mit Essigsäureanhydrid auf 100°, so erhält man eine Flüssigkeit, welche bei der Berührung mit einem Glasstab krystallinisch erstarrt. Aus Alkohol wurden Krystalle erhalten, welche den Schmelzpunkt 183° zeigten und überdies durch die Analyse mit dem aus dem Diphenylguanidin dargestellten Körper identificirt wurden. Die Verbindung bildet sich in diesem Falle einfach unter Wasseraustritt.



Als das Diphenylguanidin mit Essigsäureanhydrid auf 150° erhitzt wurde, verlief die Reaction in anderer Weise. Beim Oeffnen der

¹⁾ M'Creath, diese Berichte VIII, 388.

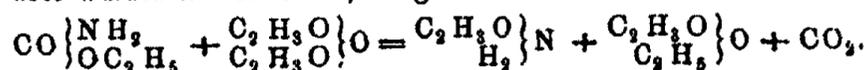
Röhren entwickelte sich ein wenig Kohlensäure aus der stark braun gewordenen Flüssigkeit. Letztere löste sich unter Zurücklassung einer kleinen Menge theeriger Substanz vollständig in siedendem Wasser. Diese Lösung setzte beim Erkalten schöne Krystallblätter ab, welche aus Alkohol umkrystallisirt, den constanten Schmelzpunkt 115° zeigten. Bei der Analyse erwiesen sie sich als Monoacetyldiphenylharnstoff; gleichzeitig hatte sich Acetamid gebildet:



Die Kohlensäure rührt offenbar von einer weiteren partiellen Zerlegung des Harnstoffs her.

Noch will ich bei dieser Gelegenheit bemerken, dass ich in der Hoffnung, ein diacetylrtes Urethan zu erhalten, das Essigsäureanhydrid auf das Urethan habe einwirken lassen. Durch mehrstündige Digestion bei 100° hatte Umbildung stattgefunden, und als man die Flüssigkeit erkalten liess, erstarrte dieselbe zu schönen Krystallen, welche aus Alkohol umkrystallisirt wurden und alsdann den Schmelzpunkt 77 bis 78° zeigten. Durch die Analyse wurde festgestellt, dass das durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Urethan erhaltene Product das monoacetylrte Urethan ist, welches Hr. Salomon¹⁾ vor einiger Zeit durch Behandlung von Urethan mit Acetylchlorid erhalten hat.

Um die Substitution weiter zu treiben, wurde in einem meiner Versuche die Temperatur bis auf 150° gesteigert, in diesem Falle aber wurden nur Acetamid, Essigäther und Kohlensäure erhalten:



352. Peter Townsend Austen: Notiz über neue Brombenzolderivate.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXIV; eingegangen am 1. September.)

Der Schluss des Semesters veranlasst mich, die folgenden That-sachen aus einer grössern Untersuchung heraus schon jetzt zu ver-öffentlichen.

In der Erwartung, neue Dinitrobrombenzole und Derivate davon zu erhalten, habe ich das Dibrombenzol von Ries mit siedender Salpeter-Schwefelsäure nitriert. Nach dreistündigem Kochen wurde die Flüssigkeit in kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein schwach gelbes Oel ausschied, das alsbald zu einem krystallinischen Kuchen

¹⁾ Salomon, J. p. Chem. IX, 290.

erstarrte. Dieses Product wurde in kochendem Eisessig gelöst, woraus sich allmählig weisse Nadeln ausschieden. Durch öfters Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel wurden zolllange, weisse, stark glänzende nadelförmige Krystalle erhalten. Die Analyse zeigte, dass ein Dinitrodibrombenzol entstanden war. Es schmilzt bei 158°. Da das Dinitrochlorbenzol so leicht von Ammoniak, sogar von Ammoniumcarbonat, angegriffen wird, so war auch hier die analoge Einwirkung nicht unwahrscheinlich. Aber erst nach sechsstündigem Erhitzen auf 100° im zugeschmolzenen Rohre war eine Wirkung des Ammoniaks zu bemerken. Die tiefrothe Lösung enthielt Aggregate rother Krystalle. Wegen der geringen Menge Substanz wurde diese ohne weiteres mit Amylnitrit behandelt, welches schon ohne Zufuhr von Wärme darauf reagirt. Der so erhaltene Körper ist, wie die Analyse auswies, Bromdinitrobenzol. Es schmilzt bei 87°. Auf diesen Körper übt Ammoniak merkwürdiger Weise keine Wirkung aus.

Aus der Eisessiglösung krystallisirte nach Entfernung der bei 158° schmelzenden Nadeln ein zweiter Körper aus. Nach öfters wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig bildet er weisse, glänzende, kleine Krystalle, welche bei 120° schmelzen. Sie sind, wie die Analyse zeigte, ein zweites Dinitrodibrombenzol. Ammoniak wirkt auf diesen Körper ebenfalls erst bei 100° und in alkoholischer Lösung ein. Es entsteht dann leicht ein Bromdinitranilin, eine hellgelbe Substanz, deren nur undeutlich zu bestimmender Schmelzpunkt zwischen 165 und 170° liegt.

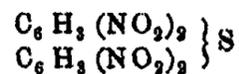
In der Essiglösung war noch ein dritter Körper enthalten, der ein rothes Oel bildet und noch nicht ganz rein erhalten worden ist. Derselbe liefert mit alkoholischem Ammoniak längere Zeit hindurch in Berührung schon in der Kälte ein Bromdinitranilin. Ein bei 100° dargestelltes Präparat bildete nach wiederholter Umkrystallisation aus Alkohol orangerothe Krystallschuppen vom Schmelzpunkt 165°. In der Kälte wird dieser Körper von Amylnitrit nicht angegriffen; während bei einer Temperatur von 100° die Zersetzung damit leicht vor sich geht.

Ein eingehendes Studium dieser Körper, besonders die Erforschung ihrer Constitution, war bislang nicht möglich. Ich hoffe aber, da mir jetzt eine grössere Menge des als Ausgangspunkt der Versuche dienenden Dibrombenzols zur Verfügung steht, in kurzer Frist ausführlichere Mittheilungen darüber machen zu können.

Ich benutze diese Gelegenheit, um kurz noch einiger Derivate zu gedenken, welche aus dem Dinitromonobrombenzol erhalten wurden. Wird letztere Substanz mit Rhodonammonium bei Gegenwart von wässerigem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren einer Temperatur von 100° ausgesetzt, so entsteht unter Entwicklung reichlicher Mengen von Kohlensäure eine in bernsteingelben Krystallen anschliessende

Substanz, unzweifelhaft ein Analogon des Körpers, welchen Clemm durch die Einwirkung von Rhodonammonium auf Picrylchlorür erhalten hat. Lässt man die Reaction sich bei 160° vollenden, so entsteht unter noch reichlicher Gasentwicklung eine krystallinische Verbindung von etwas anderen Eigenschaften.

Die Analyse der letzteren hat zu der Formel:



geführt, welche indessen noch einer weiteren Bestätigung bedarf. Auch mit Kaliumcyanat liefert das Dinitrobenzol unter Ammoniak-
abspaltung einen krystallisirbaren Körper.

353. A. Martin, C. Ruge und R. Biedermann: Untersuchungen des Harns Neugeborener.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCLXXV; mitgetheilt von Hrn. R. Biedermann.)

Beobachtungen über den Harn Neugeborener liegen nur von Seiten des Hrn. Dohrn¹⁾ vor. Dieselben beschränken sich auf den ersten Harn von Neugeborenen. Es war in mancher Hinsicht wünschenswerth, grössere Beobachtungsreihen zu besitzen. Die Resultate der chemischen Untersuchung von innerhalb der ersten 10 Lebenstage entleertem Harn von einer Reihe Knaben mögen, wenn ihr Werth hauptsächlich auch nur ein statistischer ist, in den „Berichten“ kurz aufgeführt werden; ausführlicher und mit besonderer Berücksichtigung der Physiologie und Pathologie wird die Arbeit in der Martin-Fasbender'schen Zeitschrift für Geburtshülfe und Frauenkrankheiten veröffentlicht werden.

Das Material empfing ich von meinen beiden Mitarbeitern aus der Martin'schen geburtshülflichen Klinik. Die chemische Untersuchung bezug sich besonders auf die Bestimmung des Harnstoffs, der Chloride, und, wo es anging, auf die der Harnsäure und des Gesamtstickstoffgehalts. Da die für die chemische Prüfung bleibenden Mengen Harn in der Regel sehr gering waren, so verdienen die — nur einige Male angestellten — Harnsäure- und Phosphorsäurebestimmungen ein nur geringes Vertrauen.

Es ist hier wohl der Ort, einige Zahlen über die in den ersten Lebenstagen entleerten Harnmengen zu geben. Es wurden ausgeleert:

¹⁾ Dohrn, Zur Kenntniss des Harns des menschlichen Fötus und des Neugeborenen. Monatsschr. für Geburtakunde XXIX. 1867. 105.

am	1. Tage (im Mittel aus 10 Messungen)	12 CC.
- 2.	- - - - 14	- 12 -
- 3.	- - - - 13	- 23 -
- 4.	- - - - 11	- 39 -
- 5.	- - - - 12	- 35 -
- 6.	- - - - 12	- 55 -
- 7.	- - - - 11	- 51 -
- 8.	- - - - 13	- 55 -
- 9.	- - - - 10	- 31 -
- 10.	- - - - 7	- 61 -

Der Harn ist in der Regel blass gefärbt; zuweilen sind Harnsäuresedimente darin abgelagert. Die Reaction ist meistens schwach sauer, selten neutral, wird aber rasch alkalisch. Zu den chemischen Bestimmungen wurde nur sauer reagirender Harn verwendet.

Das Volumgewicht, welches mittelst einer sehr genau arbeitenden Westphal'schen Waage bestimmt wurde, beträgt (auf Wasser = 1000 bezogen)

am	1. Tage (im Mittel aus 8 Bestimmungen)	1010.0
- 2.	- - - - 5	- 1010.0
- 3.	- - - - 9	- 1009.0
- 4.	- - - - 9	- 1004.5
- 5.	- - - - 11	- 1006.0
- 6.	- - - - 11	- 1004.8
- 7.	- - - - 11	- 1005.5
- 8.	- - - - 20	- 1003.7
- 9.	- - - - 7	- 1002.4
- 10.	- - - - 10	- 1002.7.

Diese Zahlen sind im Allgemeinen etwas grösser, als die von Hrn. Dohrn gefundenen (1002.8 im Mittel).

Ehe ich die erhaltenen analytischen Zahlen mittheile, noch einige Worte über die angewendeten analytischen Methoden.

Die Harnstoffbestimmung wurde durch Titriren mit Mercurinitratlösung nach Liebig ausgeführt. Ich habe nicht unterlassen, die in jüngster Zeit vielfach empfohlene Hüfner'sche (in Frankreich Ivon'sche) Methode der Harnstoffbestimmung mittelst unterbromigsauen Natriums zu prüfen. Es wird dieser Zersetzung, die übrigens zuerst von Wähler beobachtet worden ist, nicht nur der Stickstoff des Harnstoffs, sondern auch derjenige der übrigen stickstoffhaltigen Harnbestandtheile zum grössten Theil (die Harnsäure wird ohne Erwärmen nicht vollständig zersetzt) in Freiheit gesetzt. In der That ergab bei vergleichenden Beobachtungen diese Methode stets eine grössere Menge Harnstoff, als die Liebig'sche. Ausserdem ist der Hüfner'sche Apparat complicirt und die Manipulation mit der stark alkalischen Flüssigkeit

unangenehm. Neuerdings ist diese Methode durch Hrn. Plehn ¹⁾ sehr vereinfacht worden. Derselbe titirt mit bromhaltiger Lauge in gewöhnlicher Weise, wodurch ein Eudiometerrohr entbehrlich wird. Das Ende der Reaction wird daran erkannt, dass die Entwicklung von Stickgasblasen aufhört. Abgesehen davon, dass ich dasselbe nicht mit der Sicherheit zu erkennen vermochte wie Hr. Plehn, habe ich diese Methode indessen auch deshalb nicht benutzt, weil, wie auch Hr. Plehn angiebt, der Titre der Bromlauge sich sehr rasch ändert und deshalb sehr oft neue Lauge angefertigt werden muss. Bei einer fortlaufenden Reihe von Bestimmungen gebe ich der Liebig'schen Methode den Vorzug; es kann dann der Vorwurf, sie sei eine zeitraubende Operation, kaum erhoben werden, da man die zuzusetzende Menge Quecksilbernitratlösung ungefähr schätzen kann und mit dem Hinzufügen der ersten CC. nicht zu vorsichtig zu sein braucht. Da ich nur geringe Mengen Harn zur Harnstoffbestimmung verwenden konnte (5 CC. und weniger), so habe ich eine Mercurinitratlösung benutzt, welche 10 Mal so verdünnt ist, als es gebräuchlich ist, d. h. von der 1 CC. 1 mg. Harnstoff anzeigt. Die gelbe Farbe der Endreaction war stets mit vollkommener Deutlichkeit wahrzunehmen. Oefter erneute Prüfung zeigte, dass der Titre lange Zeit hindurch unverändert blieb. Die Menge des Kochsalzes und der Phosphorsäure, die zugegen waren, ist so gering, dass es nicht erforderlich erschien, bei den folgenden Zahlen die von ihrer Gegenwart geforderte Correctur anzubringen.

Das Chlor wurde nach Verdampfen des Harns und Veraschen des Rückstands unter Hinzufügung von etwas Salpeter in der wässrigen Lösung der Asche auf gewöhnliche Weise mit titrirter Silberlösung bestimmt.

Die Harnsäure wurde durch Salzsäure gefällt. Die geringe Menge der angewendeten Substanz vergrößerte noch die Ungenauigkeit der Methode. Die Fällung war stets durch färbende und Extractivstoffe dunkel gefärbt. Ich zog deshalb vor, den Gesammtstickstoff des Harns in einigen Fällen zu bestimmen, wobei ich annahm, dass dessen Menge minus dem Stickstoff des Harnstoffs sehr annähernd dem Stickstoff der Harnsäure gleichzusetzen sei. Die Stickstoffbestimmung wurde nach der von Hrn. Voit angegebenen Methode ausgeführt. Man liess 5 CC. Harn von Quarzsand aufsaugen, diesen unter der Luftpumpe trocknen und verbrannte alsdann das trockne Pulver mit Natronkalk in gewöhnlicher Weise.

In der folgenden Tabelle bezeichnen die römischen Ziffern die Individuen; die Bestimmungen sind in chronologischer Reihenfolge gegeben und beziehen sich auf die ersten 10 Lebenstage.

¹⁾ Plehn, diese Berichte VIII, 582.

I.	1)	Chlor048	pCt.
		Harnstoff302	-
	2)	Chlor061	-
		Harnstoff680	-
	3)	Wasser	99.08	-
		Mineralbestandtheile25	-
		Harnstoff390	-
	4)	Wasser	98.78	-
		Mineralbestandtheile30	-
		Chlor1849	-
		Phosphorsäure (P ³ O ⁵)014	-
		Harnstoff380	-
	5)	Wasser	99.32	-
		Harnstoff365	-
		Chlor1155	-
	6)	Wasser	99.29	-
		Chlor076	-
		Harnstoff294	-
	7)	—260	-
		Chlor084	-
	8)	Harnstoff265	-
ii.	1)	Wasser	95.12	-
		Chlor172	-
	2)	Harnstoff580	-
	3)	—440	-
	4)	—800	-
		Chlor120	-
		Phosphorsäure (P ³ O ⁵)089	-
	5)	Harnstoff548	-
		Chlor007	-
		Phosphorsäure (P ³ O ⁵)062	-
	6)	Wasser	98.86	-
		Harnstoff443	-
	7)	Wasser	99.62	-
		Chlor0265	-
		Harnstoff369	-
	8)	Wasser	99.290	-
		Chlor0287	-
		Harnstoff260	-
	9)	Wasser	99.496	-
		Chlor0446	-
		Harnstoff428	-
	10)	Harnstoff640	-

III.	Wasser	96.807	pCt.
	Mineralbestandtheile723	-
	Chlor183	-
	Harnstoff	1.272	-
IV.	1) Wasser	99.625	-
	Chlor0315	-
	Harnstoff225	-
	2) —504	-
	3) —766	-
	4) Wasser	99.849	-
	Harnstoff205	-
	5) Wasser	99.580	-
	Chlor0511	-
	Harnstoff245	-
	6) —611	-
	7) —508	-
V.	1) Wasser	99.373	-
	Chlor0425	-
	Harnstoff225	-
	2) —542	-
	3) —348	-
	4) —306	-
	5) Wasser	99.395	-
	Chlor0845	-
	Harnstoff287	-
	6) —398	-
	7) —	98.123	-
	Chlor1575	-
	Harnstoff442	-
	8) Wasser	99.579	-
	Chlor0553	-
	Harnstoff160	-
	9) —420	-
	10) —200	-
	11) —205	-
	12) —253	-
	13) —420	-
	14) —532	-
	15) —194	-
	16) —2152	-
	17) —1954	-
VI.	1) Wasser	98.85	-
	Chlor135	-
	Harnstoff583	-

	2)	Wasser	98.76	pCt.	
		Chlor0875	.	
		Harnstoff464	.	
	3)	—2785	.	
	4)	—4792	.	
	5)	—3900	.	
VII.	1)	—401	.	
	2)	—1998	.	
	3)	—203	.	
	4)	—260	.	
VIII	1)	—404	.	
	2)	Wasser	98.650	.	
		Chlor077	.	
		Harnstoff563	.	
	3)	—604	.	
	4)	—4664	.	
IX.	1)	—3998	.	
	2)	—4053	.	
	3)	—2767	.	
	4)	—1166	.	
	5)	—2760	.	
X.	1)	—065	.	
	2)	—184	.	
XI.	1)	—1989	.	
XII.	1)	—	1.002	.	
XIII.	1)	—3665	.	
		(sehr gelber Harn; Indican-Reaction)			
	2)	—311	pCt.	
	3)	—3004	.	
	4)	—1996	.	
XIV.	1)	—	1.0812	.	
	2)	—357	.	
	3)	—348	.	
	4)	Harnstoff1742	.	(= .0813 N)
		Gesammtstickstoff0887	.	
XV.	1)	Harnstoff3433	.	(= .1602 N)
		Gesammtstickstoff1957	.	
	2)	Harnstoff414	.	(= .1932 N)
		Gesammtstickstoff2752	.	
XVI.	1)	Harnstoff	1.192	.	
	2)	—	1.219	.	
	3)	—	1.247	.	

	4)	Harnstoff5253 pCt.	
	5)	—624 -	
	6)	—362 -	
XVII.	1)	—964 -	
	2)	—	1.950 -	
	3)	—	1.988 -	
XVIII.	1)	—	1.6637 -	
	2)	—937 -	
	3)	—	1.5078 -	
	4)	—885 -	
	5)	—561 -	
	6)	—942 -	
	7)	—571 -	
	8)	—276 -	
	9)	—2222 -	
	10)	—398 -	
	11)	—330 -	(= .104 N)
		Gesamtstickstoff1279 -	
XIX.	1)	Harnstoff900 -	(= .4194 N)
		Harnsäure126 -	(= .042 N)
		Gesamtstickstoff51726 -	
XX.	1)	Harnstoff2575 -	(= .11999 N)
		Harnsäure004 -	(= .0013 N)
		Gesamtstickstoff1212 -	
	2)	Harnstoff1577 -	(= .0735 N)
		Harnsäure0089 -	(= .0026 N)
		Gesamtstickstoff07548 -	
	3)	Harnstoff2426 -	(= .11305 N)
		Gesamtstickstoff1230 -	
XXI.	1)	Harnstoff300 -	
	2)	—1425 -	(= .0665 N)
		Gesamtstickstoff07680 -	
XXII.	1)	Harnstoff2325 -	(= .1088 N)
		Gesamtstickstoff1952 -	

No. XXII bezieht sich auf den Harn einer Missgeburt, welcher anserordentlich reich an Albumin war.

In den beiden Fällen XX, 1) und XX, 2) ist die Summe des aus Harnstoff und Harnsäure berechneten Stickstoffs ein wenig grösser, als die durch Elementaranalyse gefundene Zahl des Gesamtstickstoffs. Es liegt dies an der Ungenauigkeit der Harnsäurebestimmung. Die durch concentrirte Salzsäure hervorgerufene Fällung war stark gefärbt.

Albumin wurde in geringen Spuren ziemlich häufig nachgewiesen. Es wurde stets vor Bestimmung des Harnstoffs durch Coagulation entfernt.

Die in XIII, 1) erwähnte Indican-Reaction konnte in der Weise deutlich nachgewiesen werden, dass der mit 2 Theilen conc. Salpetersäure gelinde erwärmte Harn mit Aether ausgeschüttet wurde. Die violette Färbung geht alsdann in die Aetherschicht über.

Bisweilen zeigten sich in den Flüssigkeiten scheinbar amorphe Sedimente. Nach dem Auswaschen mit Wasser und schwachem Weingeist lieferten sie eine stark alkalische Asche. In der Regel gelang es, durch die Murexid-Reaction Harnsäure nachzuweisen; auch zeigte häufig das Mikroskop Harnsäurekrystalle. Es lässt sich Harnsäure schon in dem ersten Harn nachweisen. Wie wir richtig zu schätzen glauben, nimmt der Gehalt an Harnsäure bis zum dritten Tage zu, von da an allmählich ab.

Das Volumgewicht des Harns steht in ziemlich constantem Verhältniss zu der Harnstoffmenge; die für das Volumgewicht und den Harnstoffgehalt gezeichneten Curven laufen ziemlich parallel.

Obgleich den Harnsäurebestimmungen keine grosse Genauigkeit beizumessen ist, so scheint aus denselben und den Stickstoffbestimmungen hervorzugehen, dass die Harnsäureausscheidung zur Harnstoffausscheidung, wenigstens in den ersten 8 Lebenstagen, in einem andern Verhältniss steht, als es bei Erwachsenen der Fall ist, und zwar wird im Verhältniss mehr Harnsäure ausgeschieden. Darf man weiter schliessen, dass in den ersten Lebenstagen der Stoffwechsel noch nicht mit der Energie von statten geht wie später?

Correspondenzen.

354. A. Henninger, aus Paris, 30. Juli 1875.

Akademie, Sitzung vom 12. Juli.

Hr. V. de Luyne beschreibt einige Eigenschaften der geschmolzenen Borsäure und bespricht besonders das Härten dieser Säure. Trotzdem ihre Härte nur zwischen 4 und 5 liegt, ist sie doch sehr schwer zu schleifen, ungefähr 8—10 Mal schwieriger als Glas. Durch rasches Abkühlen härtet sie sich mit grosser Leichtigkeit und verhält sich in diesem Zustande gegen polarisirtes Licht genau so wie gehärtetes Glas; wie dieses befindet sie sich in ausgedehntem Zustande, und beim Beschädigen gewisser Stellen gehärteter Borsäureplatten oder in Oel bereiteter Borsäurethänen zerspringt die ganze Masse.

In einem wesentlichen Punkte unterscheidet sie sich jedoch von dem gehärteten Glase; beim Ausglühen und langsamen Köhlen bleibt die Borsäure gehärtet, während Glas in den gewöhnlichen Zustand zurückkehrt.

Bringt man geschmolzene Borsäure in Wasser, so hydratirt sie sich langsam und dehnt sich dabei aus, und zwar ist die Ausdehnung um so grösser, je weniger die Säure gehärtet ist.

Hr. Th. Schlösing beschreibt die Methode, welche er zum Studium der Gesetze des Austausches von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak zwischen Luft, welche sehr geringe Mengen dieser Körper enthält, und Wasser, Ackererde etc. angewendet hat. Die erhaltenen Resultate wird er später mittheilen.

Hr. Law. Smith berichtet über einen ausschliesslich aus Meteoreisen bestehenden Meteoriten, welcher am 1. August 1835 in der Grafschaft Dickson (Tennessee) gefallen ist. Der Meteorit zeigt an seiner Oberfläche keine Spur von Schmelzung und besitzt an gewissen Stellen schönen Metallglanz; er zeigt in ganz ausgezeichneter Weise die Widmannstättischen Figuren. Die Dichte ist 7.717. Er enthält

Eisen	. . .	91.15
Nickel	. . .	8.01
Kobalt	. . .	0.72
Kupfer	. . .	0.06

Spuren von Phosphor und keinen Schwefel. Das Metall enthält ungefähr 2.2 Vol. Gas eingeschlossen, das aus 71 pCt. H, 15 pCt. CO und 13 pCt. CO₂ besteht.

Die HHrn. Delachanal und Mermet veröffentlichen ein Verfahren zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in den Sulfocarbonaten, das sich auf Zersetzung des Bleisulfocarbonats durch siedendes Wasser gründet. Sie verfahren folgendermaassen. Man bringt in einen Kolben von 500 CC. 10 Grm. Sulfocarbonat, ungefähr 150 CC. Wasser, 150 CC. $\frac{1}{5}$ Bleiacetatlösung, 10 CC. Essigsäure und erhitzt langsam zum Sieden. Die Dämpfe passiren zuerst eine mit Schwefelsäure gefüllte und erhitzte Waschflasche und gelangen dann in einen mit Olivenöl beschickten Absorptionsapparat, wo sich der Schwefelkohlenstoff vollkommen verdichtet. Sollen ganz genaue Resultate erzielt werden, so trägt man für eine vollkommene Absorption des Wassers Sorge und verdichtet den Schwefelkohlenstoff in einem mit alkoholischer Kalilauge gefüllten Apparate.

Hr. F. Jean schliesst zur Bereitung der Wolframsäure den fein gepulverten Wolfram durch Glühen mit einem Gemenge von 30 pCt. Kalk und 30 pCt. Kochsalz auf und behandelt die erkaltete und von neuem gepulverte Masse mit kochender Salzsäure; die Oxyde lösen sich, während die Wolframsäure vollständig ungelöst bleibt und direct durch Wasserstoff oder Kohle zu Wolframmetall reducirt werden kann.

Hr. Jean bestätigt sodann durch eine Reihe triftiger Versuche, dass der Wolfram Eisen und Mangan nur in der Form von Oxydulen enthält.

Hr. Fr. Landolph berichtet über einige neue Derivate der Anisessenz. Neben Anisaldehyd hat er bei der Oxydation dieser Essenz durch Salpetersäure eine flüchtige Substanz erhalten, die sich nicht mit Natriumbisulfit verbindet und die der Formel $C_{10}H_{16}O$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Diese Substanz, welche der Verfasser Aniscampher nennt, siedet bei 190° — 193° und liefert bei der Oxydation durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure Auissäure. Mit Salzsäure verbindet sie sich nicht.

Erhitzt man Anisessenz mit alkoholischem Kali auf 185° während 10 Stunden, so bilden sich zwei Condensationsprodukte; das eine krystallisirt in klinorhombischen Tafeln, die bei 87° schmelzen und mit den Wasserdämpfen flüchtig sind. Es ist der Formel $C_{16}H_{18}O_3$ entsprechend zusammengesetzt und liefert mit Essigsäureanhydrid bei 100° einen unkrystallisirbaren Essigäther $C_{20}H_{22}O_5$. Das zweite Condensationsprodukt, welches sich nicht mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, ist von harzartiger Natur; es schmilzt bei 65° und ergiebt bei der Analyse Zahlen, die der Formel $C_{14}H_{16}O_2$ entsprechen.

Hr. A. Glenard beschreibt folgendes Verfahren zur Bereitung des Emetins; man reibt Ipecacuanhapulver oder Extract mit Kalkhydrat zusammen und zieht das Gemisch mit Aether aus, welcher direct fast reines Emetin aufnimmt. Man verwandelt dasselbe in das Chlorhydrat, welches man durch Krystallisation reinigt und mit Ammoniak zerlegt. Man erhält so vollkommen reines Emetin, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{15}H_{22}NO_2$ entspricht. Die Fällung durch Ammoniak ist nicht vollständig, denn Emetin löst sich in Salmiak auf, indem es theilweise das Ammoniak austreibt. Das Chlorhydrat krystallisirt in sehr feinen, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln von der Formel $C_{15}H_{22}NO_2HCl$.

Akademie, Sitzung vom 19. Juli.

Die HHrn. A. Oppenheim und S. Pfaff legen ihre Arbeit über die Oxyritinsäure und ihr Kresol, und die HHrn. C. O. Čech und A. Steiner eine Arbeit über Xantogenessigsäurediäthyläther vor (siehe diese Berichte J. VIII, S. 884 u. 902).

Hr. Ch. Friedel theilt der Akademie seine Versuche über die Verbindung von Methoxyd und Salzsäure mit, welche ich theilweise anzuführen schon Gelegenheit hatte (s. diese Berichte J. VIII, S. 548, 642 u. 777). Ich führe hier nur einige neue und wichtige Beobachtungen an. Wie man sich erinnert, ist die molekulare Verbindung theilweise ohne Dissociation flüchtig, aber selbst bei niedriger Tem-

peratur (+1°) und stärkerem Druck als Atmosphärendruck (850.5^{mm}) entfernt sich ihre Dichte (1.852) noch sehr von dem für die Contraction von 2 Volumen berechneten Werthe (2.652).

Wie ich schon früher angeführt, tritt beim Vermischen von Methyloxyd mit Salzsäure Contraction ein, und es ist sehr bemerkenswerth, dass diese Contraction bei gleichen Volumen der beiden Gase ein Minimum ist. Nimmt das eine oder das andere Gas an Menge zu, so wächst auch die Contraction, und zwar im Anfange ziemlich rasch. Ein fremdes Gas, z. B. Luft, wirkt gerade entgegengesetzt und vermindert die Contraction.

Diese interessanten Beobachtungen sind ähnlicher Art wie die Versuche des Hrn. Wurtz über den Einfluss des Dampfes von Phosphorchlorür auf die Dissociation des Phosphorpentachlorids.

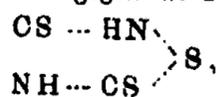
Die HHrn. David und Rommier bestimmen den Werth der Sulfocarbonate, indem sie dieselbe durch überschüssige arsenige Säure zersetzen und den sich entwickelnden Schwefelkohlenstoff in einem kleinen Condensationsapparat, den sie beschreiben, verflüssigen und darin direct messen.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 16. Juli.

Aus einer früheren Sitzung habe ich noch einer Arbeit der HHrn. de Clermont und Ponomareff über Persulfocyanensäure zu gedenken. Erhitzt man diese Säure mit wässrigem Ammoniak auf 100° bis 120°, so zerfällt sie in Schwefelkohlenstoff und Ammoniumsulfocyanat, ohne dass sich Ammoniumcyanat bildet.

Reines trockenes Kalihydrat wirkt schon unter 100° energisch auf Persulfocyanensäure ein; das Gemenge schmilzt unter beträchtlicher Erwärmung und enthält, wenn man die Reaction durch nachheriges Erhitzen zu Ende führt, Schwefelkalium und schwefelcyansaures Kalium; es war nicht möglich, die Bildung von Kaliumcyanat nachzuweisen.

Die Verfasser glauben, dass die Abwesenheit von Kaliumcyanat unter den Spaltungsprodukten gegen die Formel



welche Glutz der Persulfocyanensäure gegeben, spricht.

Hr. Engel spricht über einige Verbindungen der Cyanamide. Die Metallderivate des Cyanamids besitzen die allgemeine Formel $\text{CN}_2 \text{M}_2$ (M einatomiges Metall); die Verbindungen des Dicyanamids dagegen sind der Formel $\text{C}_2 \text{N}_4 \text{H}_2 \text{M}_2$ entsprechend zusammengesetzt. Hr. Engel hat die Quecksilberverbindung $\text{C}_2 \text{N}_4 \text{H}_2 \text{Hg}$ und die Silberverbindung $\text{C}_2 \text{N}_4 \text{H}_2 \text{Ag}_2$ dargestellt und analysirt.

Glycooyamin liefert mit Silber und Quecksilber genau dieselben Verbindungen wie das Creatin.

Hr. Gautier theilt der Gesellschaft eine Arbeit des Hrn. Scolosuboff über die Localisation des Arseniks im Organismus mit. Sowohl bei langsamen als auch raschen Vergiftungen häuft sich das Arsenik hauptsächlich im Gehirn, im Rückenmark und in den Nerven an. Die Leber enthält bedeutend weniger und die Muskeln noch geringere Mengen. Bei einem Hunde, der während 34 Tagen von 0.005 bis 0.150 Grm. zunehmende Dosen arseniger Säure täglich absorbiert hatte, wurden in 100 Grm. der frischen Organe folgende Arsenikmengen gefunden:

100 Grm. Muskelfleisch	0.00025 Grm.
100 - Leber	0.00271 -
100 - Gehirn	0.00885 -
100 - Rückenmark	0.00933 -

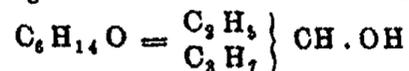
Die Zahlen stehen unter einander im Verhältniss
1 : 10.8 : 36.5 : 37.3.

Die Localisation des Arsenik im Gehirn, welche auch bei raschen Vergiftungen sehr deutlich ist, bietet vom chemisch-gerichtlichen Standpunkte aus einige Wichtigkeit dar.

Hr. Mermet beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung der Sulfo-carbonate (siehe oben).

Hr. W. Oechsner legt die ersten Resultate seiner Arbeit über die Hydrogenation des Aethylpropylketons vor. Dieses Keton wurde durch Destillation des buttersauren Calciums dargestellt und durch sorgfältige fractionirte Destillation von dem Methylpropylketon und dem Dipropylketon getrennt; es siedete bei 122—124° und besass bei 0° die Dichte 0.833.

Natrium bei Gegenwart von Wasser führt es in den Alkohol

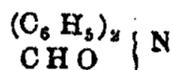


über, der eine leicht bewegliche, gegen 135° siedende Flüssigkeit darstellt. Neben diesem secundären Alkohol entsteht das Pinakon $C_{12}H_{26}O_2$, eine dicke, ölige, bei 253—255° siedende Flüssigkeit.

Die HHrn. E. Willm und Ch. Girard haben eine Untersuchung über die Bildung und Constitution des Diphenylaminblau's, welches beim Erhitzen von Diphenylamin mit Oxalsäure entsteht, begonnen, und machen heute folgende vorläufige Mittheilung, um sich die Bearbeitung dieses Feldes vorzubehalten.

Bei diesen Forschungen haben sie unter den Nebenprodukten des Blau's einen leicht krystallisirbaren, im luftverdünnten Raume zwischen 210° und 220° destillirenden Körper aufgefunden. Dieser Körper, welcher sich in Alkohol oder Benzol löst, dagegen in Wasser unlöslich ist, schießt beim langsamen Verdunsten seiner alkoholischen Lö-

sung in prachtvollen, grossen, orthorombischen, bei 73—74° schmelzenden Krystallen an, welche die Zusammensetzung und Reactionen des Formodiphenylamins



darbieten. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei directer Einwirkung von Ameisensäure auf Diphenylamin. Schwefelsäure entwickelt daraus reines Kohlenoxyd unter gleichzeitiger Bildung der Sulfosäure des Diphenylamins; Natriumamalgam oder Ammoniaksilber regeneriren Diphenylamin; Kalilauge spalten dieselbe bei 140° in Ameisensäure und Diphenylamin.

Die Verfasser haben auch das Acetodiphenylamin bereitet, welches schon bekannt war, aber, wie es scheint, nicht in reinem Zustande erhalten wurde; es schmilzt bei 175°. Ferner beschreiben sie das Benzylidiphenylamin, bei 95° schmelzend und gegen 240° im luftverdünnten Raume destillirbar.

Im Laufe ihrer Untersuchungen haben sie das Oxatoluid des Paratoluidins bereitet, welches noch nicht beschrieben ist; es schmilzt bei 269° und destillirt gegen 300° unter einem Druck von 60 Millim.

Die Verfasser beschreiben darauf die Methode, die sie zur Reinigung des industriellen Diphenylblau's, welches das Salz einer Sulfosäure ist, angewendet haben. Das direct aus Diphenylamin und Oxalsäure erhaltene Blau ist unlöslich; seine Constitution ist noch nicht völlig aufgeklärt, es scheint mehrere Diphenylaminreste zu enthalten, welche durch ein Atom Kohlenstoff, oder vielleicht die Gruppen CH oder CH² an einander gekettet sind. Behandelt man es in der Hitze mit Salzsäuregas, so entwickelt es Chlormethyl.

Die HHrn. Willm und Girard setzen diese Versuche fort und studiren die Einwirkung von salpetriger Säure auf Diphenylaminderivate und Diphenylaminblau.

Hr. Wurtz hat seine Untersuchungen über den Aldol fortgesetzt und die Zersetzung des Aldolammoniaks $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2, \text{NH}_3$ durch die Hitze studirt. Beim Destilliren dieser Verbindung in einem Strome von Ammoniakgas bildet sich Wasser und eine beträchtliche Menge basischer Produkte, unter denen Hr. Wurtz eine mit dem Collidin isomere oder identische Substanz $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ isolirt hat; die Natur der höher siedenden Körper ist noch nicht ermittelt.

Das früher schon beschriebene Condensationsprodukt $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ des Aldols kann als erstes Anhydrid des noch unbekanntem Dialdols $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$ betrachtet werden. Es ist noch aldehydartiger Natur und liefert bei der Oxydation mit Silberoxyd die einbasische Säure $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$. Dieselbe krystallisirt in Wasser in prächtigen, klinorhombischen Krystallen, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten und bei 80° schmelzen; sie siedet unzersetzt bei 198° unter einem Druck

von 20 Millimeter. Die Constitution der neuen Säure kann durch die Formel

$\text{CH}_2 \text{--- CH.OH --- CH}_2 \text{--- CH} = \text{CH --- CH.OH --- CH}_2 \text{--- CO}_2\text{H}$
ausgedrückt werden. Sie bildet mit Silber, Natrium, Barium und Calcium krystallisirbare Salze.

Hr. G. Boucharlat hat das Studium der Destillationsprodukte des Caoutchouc's wieder aufgenommen und im Allgemeinen die Angaben von Gr. Williams bestätigt.

Es entstehen dabei 1) leicht flüssiges Isopren; 2) ein bei 177° bis 179° siedender Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$; 3) ein gegen 255° bis 265° siedender Kohlenwasserstoff $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$; 4) höher siedende, nicht untersuchte Körper.

Das Isopren polymerisirt sich unter dem Einfluss einer Temperatur von 280—290° und geht, wie ich in meiner letzten Correspondenz schon erwähnt habe, in einen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ der Terebentinreihe über.

Der bei 177—179° siedende Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, das Caoutchin, verbindet sich direct mit trockener Salzsäure und liefert ein Gemenge von Chlorhydraten, welche man durch Destillation im luftverdünnten Raume trennen kann. Das eine $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{HCl}$ ist flüssig und destillirt gegen 140°; das zweite siedet noch nicht bei 170°, es krystallisirt und enthält $\text{C}_{10}\text{H}_{16}, 2\text{HCl}$. Behandelt man das Caoutchin mit Schwefelsäure, so entsteht Cymol und ein oberhalb 170° siedender, von dem Tereben verschiedener Kohlenwasserstoff.

355. H. Schiff, aus Florenz, den 18. Juli 1875.

Der Oleander ist in Italien sehr verbreitet und erreicht eine fast baumartige Grösse. Obwohl in der Volkssprache dem Unschädlichsten aller Heiligen geweiht (*mazzo di S. Giuseppe*), steht das Gewächs doch seiner Giftigkeit wegen in üblem Ruf. Die Furcht wird derart übertrieben, dass man selbst die Ausdünstung für giftig hält und der italienische Arbeiter es wohl vermeidet, seinen Mittagsschlaf dem Schutz des Heiligen resp. dem Schatten des Baumes anzuvertrauen. Giftige Wirkung auf Thiere, deren Futter Oleanderblätter beigemischt waren, ist mehrfach beobachtet worden, und in der Nähe von Modena hat ein solcher Umstand den Tod von 7 Rindern verursacht. Eine als Oleandrin bezeichnete giftige Substanz (begleitet von einer zweiten, Pseudocurarin) ist bereits 1861 von Lukowski beschrieben worden. Im Verfolg seiner toxikologisch-chemischen Arbeiten hat F. Selmi diesen Gegenstand durch C. Bettelli (*Bulletino medico di Bologna XIX, p. 321*) aufs Neue vornehmen lassen. Bettelli hat nach den Angaben Lukowski's das Oleandrin als hellgelbe, kaum krystalli-

nische Substanz erhalten. Sie ist löslich in Wasser Alkohol, Aether, Chloroform, Amylalkohol und Olivenöl; erweicht bei 56°, ist bei 70 bis 75° ein grünliches Oel und bräunt sich oberhalb 170°. Bis 240° erhitzt verliert das Oleandrin seine Löslichkeit in Wasser und seine Giftigkeit, aber die Lösung in verdünntem Alkohol zeigt noch die Reactionen des Alkaloids. Das Chlorhydrat erhielt Bettelli krystallisirt. Bezüglich des physiol. und chemischen Verhaltens bestätigt Bettelli, bis auf kleine Abweichungen, die früheren Angaben und erweitert erstere durch Mittheilung neuerer Versuche, letztere durch Angabe verschiedener Farbenreactionen. Analysen sind vorerst nicht mitgetheilt. — Das Pseudocurarin von Lukowski hält Bettelli für ein Gemenge verschiedener, normaler Pflanzenbestandtheile, vielleicht mit ein wenig Oleandrin.

Als Reagentien auf Alkaloide empfiehlt F. Selmi Jod in Jodwasserstoff, Goldbromid, Natriumgoldhyposulfit, ferner als Reagentien mit allmählig gesteigerter Oxydationswirkung: Kaliumgoldjodid, Kaliumplatinjodid, Bleitetrachlorid¹⁾ und Mangansuperoxydhydrat in Schwefelsäure. Er benutzt diese Reagentien in systematischer Folge zur Unterscheidung von Nicotin und Coniin, einiger Opiumalkaloide, von Methylamin, Trimethylamin und Propylamin, zur Erkennung von Solanin, Solanidin, Brucin etc. Ich muss darauf verzichten, hier die zahlreichen Reactionen und die auf jede derselben sich beziehenden Specialangaben einzeln aufzuführen.

Als Beweis dafür, dass der Schwefel sich direkt durch den Sauerstoff der Luft zu Schwefelsäure oxydirt, theilt E. Pollacci (*Gazz. chim.*) Versuche mit, welche ergeben, dass mit Wasser befeuchteter Schwefel, der Luft ausgesetzt, nach einiger Zeit Schwefelsäure enthält. Wird der Schwefel nicht befeuchtet, so muss jedenfalls feuchte Luft angewandt werden. Es ist der gedachte Beweis nicht streng ge-

¹⁾ Mit Chlornatrium, Chlorblei und Chlor gesättigtes Wasser enthält die Bestandtheile nach Sobrero und Selmi (1850) im Verhältniss $PbCl^4 + 9NaCl$, und mit Chlorcalciumlösung gelangte Nickles (1866) zu dem Verhältniss $PbCl^4 + 16CaCl^2$; letzterer macht auch bereits darauf aufmerksam, dass diese Lösungen zur Erkennung und Unterscheidung von Alkaloiden benutzt werden können. Die Lösungen jener Bleiverbindungen verhalten sich wie solche von Superchloriden und es scheint mir, als hätten jene Verbindungen ein bisher nicht hervorgehobenes Interesse bezüglich der Tetravalenz des Bleis. Hierher gehört auch die Verbindung PbJ^2 , H. J. Bei der Zersetzung dieser Verbindungen in der Wärme hat man anzunehmen, dass 2 Mol. $PbCl^4$ sich zu $2Cl^2$ und $Cl^2 - Pb = Pb - Cl^2$ umsetzen. Betrachtet

man das Bleisulfat als $SO^4 \begin{matrix} Pb \\ | \\ O^2S \end{matrix}$ und will man in den isomorphen Sulfaten der bivalenten Erdmetalle Ba, Sr, Ca eine gleiche Anzahl von Atomen annehmen, so kann man diese als $SO^4 \begin{matrix} R \\ | \\ O^2S \end{matrix}$ betrachten; letztere Formel kann auch noch durch andere Gründe gestützt werden. Will man dann aber in consequenter Weise

liefert und der Verdacht nicht ausgeschlossen, dass die Oxydation in Folge einer Wasserzersetzung oder doch gleichzeitig mit einer solchen statthabe (vgl. diese Ber. VIII, 71). — Pollacci hat gefunden, dass bei gleichen Mengen und nach gleichen Versuchszeiten sublimirte und gewaschene Schwefelblumen, der feuchten Luft ausgesetzt, mehr Schwefelsäure enthalten als geschmolzener und gepulverter Schwefel. Er sucht den Grund darin, dass die Schwefelblumen mehr Luft in sich einschliessen als gepulverter Schwefel, aber es ist damit noch nicht bewiesen, dass auch die Oxydation durch diese Luft erfolge, denn zugleich mit der Luft schliessen sie auch mehr Wasserdampf ein. Eigentlich ist es nur ein neues Beispiel für die bekannte Thatsache, dass für dieselbe Substanz die chemische Wirkung unter sonst gleichen Verhältnissen bei grösserer Oberfläche sich in gleichen Zeiten auf grössere Substanzmenge erstreckt, ohne dass in diesem speciellen Fall ein Schluss auf die Ursache der Umwandlung berechtigt wäre. — Pollacci führt noch an, dass die an den Erdspalten von San Filippo in Toscana sich bildenden Krusten von Gyps und Schwefel, öfters von freier Schwefelsäure durchtränkt seien. — In den Badesälen von Aix in Savoyen verwandeln sich die Kalksteinwände und die eisernen Beschläge an Thüren und Fenstern allmählig in Sulfate und selbst die leinenen Vorhänge werden sehr rasch durch einen Gehalt an freier Schwefelsäure zerstört. Pollacci will den Beweis liefern, dass es sich auch in solchen Fällen um Oxydation von Schwefelwasserstoff handle.

J. Guareschi (*Gazz. chim.*) ist bereits seit einiger Zeit damit beschäftigt, die Einwirkung geschmolzenen Harnstoffs auf Asparagin zu studiren. Die betreffenden Mittheilungen von Grimaux (vergl. diese Ber. VIII, 545) veranlassen Guareschi zu einigen vorläufigen Angaben. Er schmolz gleiche Theile beider Substanzen bei 130—140° eine halbe Stunde lang und löste die Schmelze in wenig warmen Wassers. Nach 24 Stunden krystallisirt eine farblose Substanz, welche kein Asparagin ist, bei 190° Ammoniak verliert, dann bei 220—230° schmilzt. Diese Substanz zeigt sich in ihrem Verhalten verschieden von der von Grimaux beschriebenen. Wird die Mutterlauge einige Stunden auf 100° erhitzt, so entweicht viel Ammoniak und es krystallisirt dann eine von der ersten verschiedene Substanz. Asparaginsäure verhält sich wie das Asparagin. Analysen sind noch nicht mit-

auch in den mit den Bleisalzen isomorphen Nitraten und Bromaten der Erdmetalle das Molekül als durch eine gleiche Anzahl von Atomen constituirt betrachten, so müsste man für die Erdmetalle die Hypothese hinzufügen, dass je zwei Salpetersäure- oder Bromsäureresidua unter sich verkettet seien und bezüglich der Bromate müsste sich diese Hypothese auf die weitere Hypothese stützen, dass das Brom mehrwerthig auftreten könne; letztere Hypothese hat aber bis jetzt nur sehr wenige Anhänger gefunden. 13 2

getheilt. — Nach dem Schmelzen von Harnstoff mit Oxalsäure konnte Guareschi durch Wasser eine krystallisirte Substanz ausziehen, welche keine Parabansäure ist, aber Oxalursäure zu sein scheint.

M. Mercadante (*Gazz. chim.*) liess *Oxalis acetosella* und *Rumex*-arten bei Abschluss von Kalisalzen in Schwefel wachsen, welchem im Ganzen etwa 11 per mille an Eisenoxyd und verschiedenen Nitraten, Phosphaten, Sulfaten und Silicaten von Natron, Kalk und Magnesia zugesetzt war. Die Pflanzen gelangten nicht zur Fructification. Der Saft enthielt nur etwa den achten Theil an freier Säure gegenüber dem Saft normal gewachsener Pflanzen. Die Säure bestand gleichwohl aus Oxalsäure, aber neben Weinsäure, beide gebunden an Kalk. Stärkemehl und Zucker zeigten sich bedeutend vermindert und ersteres zuweilen gar nicht vorhanden.

Anlässlich der Notiz von H. Hübner über die Vertretung des Wasserstoffs im Benzol (Berichte VIII, 873) mache ich darauf aufmerksam, dass W. Körner den orientirenden Einfluss, welchen eine im Benzol enthaltene Gruppe auf die Bildung weiterer Substitutionsprodukte ausübt, bereits im vorigen Jahre in eingehender Weise besprochen hat (*Gazz. chim.* 1874, 437—445). W. Körner giebt zugleich eine tabellarische Uebersicht über die zu erwartenden Substitutionsprodukte und begleitet dieselbe zum Theil mit der Angabe der quantitativen Verhältnisse der wirklich erhaltenen Produkte. Auch der lockende Einfluss einer Gruppe auf andere, gleichzeitig vorhandene, wird in Betracht gezogen. Auf Grund dieser Erörterungen empfiehlt Körner, wie jetzt Hübner, ein Benzolschema, worin jedes Kohleatom mit drei anderen verkettet ist. Das von Körner befürwortete Benzolschema lässt sich in der Zeichnung nicht leicht zur Anschauung bringen. Körperlich präsentirt es sich in sehr harmonischer und gleichörmiger Ausbildung der einzelnen Theile, nahezu etwa in der Form zweier in einander verschränkter Bierzeichen.

Die eigentliche Bedeutung der Benzolformeln mit dreifacher Bindung eines jeden Kohleatom kann in allgemeiner Weise recht wohl durch das bekannte Schema angedeutet werden, und ich glaube, dass einem solchen Schema in nächster Zeit sehr viele Stimmen zufallen werden. Frühere Einwände gegen dieses Schema haben jetzt ohne Zweifel an Kraft verloren. Auch für Naphtalin, Anthracen, Phenanthren etc. lassen sich in dieser Weise sehr hübsche Formeln in linearer, besonders aber in geometrischer Zeichnung entwerfen. Es empfiehlt sich diese Formel besonders auch dann, wenn wir von der figürlichen Anschauung absehen und ihre Bedeutung bezüglich der Molekularmechanik in Betracht ziehen. Ich glaube, dass es sich analytisch beweisen lässt, dass unter den im Benzol gegebenen Bedingungen jedes Kohleatom, unter der Anziehung von fünf anderen zu ihm symmetrisch gestellten Kohleatomen,



ausser gegen die zwei benachbarten Kohle- und gegen das Wasserstoffatom, auch in einer Richtung schwingen muss, welche zwei gegenüber liegende Kohleatome (1.4 Para) verbindet. Für sechs als elastische Kugeln gedachte Atome lassen sich dann auch Bedingungen ersehen, unter welchen stets drei symmetrisch gestellte Kugeln zu wirklicher Berührung (unmessbare Entfernung) gelangen, Bedingungen, welche vielleicht mit den von Körner und Hübner hervor gehobenen Regelmässigkeiten in innigere Beziehung gebracht werden können.

Zur Vervollständigung der von Oppenheim und Pfaff (Berichte VIII, 888) gegebenen Zusammenstellung von Siedepunkten von Kresolverbindungen, führe ich eine Beobachtung an, welche ich mit $\frac{1}{2}$ Kilogr. farblosen Parakresols zu machen Gelegenheit hatte. Das Kresol war aus völlig constant siedendem Toluol dargestellt, erstarrte in Eiswasser vollständig zu einer weissen, strahligen Masse, welche sich bei hiesiger Sommertemperatur sehr langsam wieder verflüssigte. Mit Platin in der Flüssigkeit fing die Masse bei 197° zu siedeln an. Ueber 350 Gr. gingen bei 198—199° über und für die letzten Antheile stieg der Siedepunkt nicht über 200°, bei welcher Temperatur sich noch etwa 15 Gr. gefärbter Substanz im Siedegefäss befanden. Es scheint hiernach, dass die Angabe von Fuclis (198°) und von Barth (197°) etwas zu niedrig, diejenige von A. Wurts (gegen 202°) etwas zu hoch ist, während sich meine Erfahrung den Angaben von Engelhard und Latschinoff (198—200°) am meisten nähert.

356. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Dingler's polytechnisches Journal. (Band 217, Heft 1.)

- Greiner, A. Ueber phosphorhaltigen Stahl. S. 38.
 Hasenclever, R. Fabrikation der Schwefelsäure. (Fortsetzung.) S. 41.
 Krause, G. Ueber das Abfässen des Chlorkaliums in den chemischen Fabriken von Stassfurt und Leopoldshall. S. 44.
 Aron, J. Ueber die Wirkung des Quarzsandes und des Kalkes auf die Thone beim Brennprocess. (Schluss.) S. 47.
 Witz, G. Ueber die Spordiecken auf bedruckter Baumwolle. S. 58.
 Siemens, W. Elektrisches Photometer. S. 61.
 Wagner, A. Der Werth von Petroleum und Steinkohlentheer zur Gaserzeugung. S. 64.
 Versuche in Prevali zur directen Darstellung von Stabeisen und Stahl aus Erzen und zur Verwendung von Braunkohlen bei der Darstellung von Roheisen. S. 69.
 Viedt. Ueber schwarze Schreibintjen. (Fortsetzung.) S. 78.
 Ueber die dunklen Punkte im Papiere. S. 77.

II. Comptes rendus

(No. 2, 8.)

- Luyne, V. de. Sur l'acide borique fondu et sur sa trempe. p. 80.
 Smith, Lawrence. Description et analyse d'une masse de fer météorique tombée dans le comté de Dickson (Tennessee). p. 84.
 Delachanal, M. et Mermet. Dosage du sulfure de carbone dans les sulfocarbonates alcalins industriels. p. 92.
 Jean, F. Sur la préparation du tungstène et la composition du wolfram. S. 96.
 Landolph, V. Sur quelques dérivés nouveaux de l'anéthol. p. 97.
 Glénard, A. Recherches sur l'émétine. p. 100.
 Mauné adresse deux réclames de priorité relatives à des Communications de M. Ditte et de M. Bert. p. 107.
 Mauné adresse deux observations relatives à l'action de l'ozone sur les jus sucrés et à celle des sels acides sur le sucre. p. 107.
 Pasteur. Sur une distinction entre les produits organiques naturels et les produits organiques artificiels. p. 128.
 Oppenheim, A. et Pfaff, S. L'acide oxuvitique et le crésol qui en dérive. p. 149.
 Friedel, C. Sur une combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique. p. 152.
 Cach, C. O. et Steiner, A. Sur l'éther diéthylique de l'acide xanthoacétique. p. 155.
 David et Rommier. Note sur le dosage du sulfure de carbone dans les sulfocarbonates de potasse et de soude. p. 156.

III. Bulletin de la société chimique de Paris.

(T. XXIV, No. 2.)

- Paquet. Sur un nouveau densimètre. p. 61.
 Santesson, Birger. Sur quelques combinaisons du niobium. p. 62.
 Ekstrand. Sur le rétène. p. 65.
 Berthelot. Sur la synthèse des camphres par l'oxydation des camphènes. p. 66.

IV. Journal of the Chemical Society.

(Juli 1875.)

- Beckett and Wright. On Narcotine, Cotarnine, and Hydrocotarnine. Part I p. 573.
 Appendix, Pierce. On the Physiological Action of Cotarnine and Hydrocotarnine. p. 585.
 Story-Maskelyne, N. On Andrews'site and Chalkosiderite. p. 586.
 Flight, W. An Examination of Methods for effecting the Quantitative Separation of Iron Sesquioxide, Alumina, and Phosphoric Acid. p. 592.

V. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer. Jahrgang 1875.

(No. 27-30.)

- Wilcke. Die Briquettfabrikation aus Braunkohlen.
 Terhune. Bessemerwerke zu Joliet, Illinois.
 Hayes. Bestimmung des Schwefels in Steinkohlen, Schiesspulver etc.
 Kraft, M. v. Ein Wort für das physische Wohl des bergmännischen Arbeiterstandes.
 Eilers. Amerikanische Methode der Zink-, Silber-, Blei-Legierung, Destillation bei der Dekkerbleientzberung.
 Mathey. Die maschinelle Bohrarbeit in den Gruben von Renchamp.
 Schwedische Bessemerwerke.
 Bredemeyer. Die Neptun- und Kempton-Grube in Utah.
 Preisig. Die Athmungs- und Rettungsapparate beim Bergwerksbetrieb.

Windakiewicz. Ueber Erdöl und Erdwachs in Gallien.
Zugutmachung goldhaltiger Kiese in der Kolonie Victoria, Südastralien.
Die Aboukoffsky-Stahlwerke bei Alexandrowsky.

Notizen: Degenhardt, über die blaue Farbe der gebrauchten Zinkdestillirretorten. Neues Kohlenflöz in Pennsylvanien. Die Production an Edelmetallen in Utah. Morrel, über die Eggertz'sche Kohlenstoffprobe. Heyrowsky, Verwendung roher Braunkohlen beim Hohofenbetrieb zu Zeltweg. Raymond, geglühtes Spiegeleisen statt Ferrormangan beim Bessemern. Kidd's transportabler Gasgenerator. Grosse Masse gediegenen Kupfers. Petvalier, Kokeshohofen. Deby, Bessemerstahl in Seraing. Spiegeleisen der New-Jersey-Zink-Compagnie. Preisig, über Classification der böhmischen Braunkohlen. Werth der Metalle. Gussisernes Strassenpflaster. Friedmann's Gasgenerator. Rawling's Reversirvorrichtung für Walzwerke. Geschäftliches über das Galvanisiren des Eisens. Alleyn, spectral-analytische Phosphorbestimmung. Schmitz's Drehrost. Ponsard's Kesselfeuerung mit Gas. Fessler, Eisen- und Stahlwerk Respiza. Amerikanisches Bessemerroheisen. Ueber Trocknen von Holzkohlen. Hartglas von de la Bastie. Schützenberger und Bourgeois, Kohlenstoffverbindungen aus Spiegeleisen. Statut der Königl. Geologischen Landesanstalt und der Bergakademie in Berlin. Clamond's Thermoskule. Polytechnische Schule in Aachen. Krause, über Kieseritwäse und Darstellung der Kieseritsteine in Staasfurt. Siemens, electricches Pyrometer. Scheurer-Kastner, Vorkommen von wasserfreier Schwefelsäure in den gasförmigen Produkten von der Schwefelkieseröstung. Troost und Hautefeuille, Absorption von Gasen durch Spiegeleisen.

Besprechungen: Kerl, Grundriss der Eisenhüttenkunde. Derselbe, Grundriss der Eisenprobirkunst. Schönberg's Rechentabellen. Dürre, wissenschaftliches Handbuch des gesammten Eisengiessereibetriebes (Schlussheft).

Berichtigungen:

- No. 10. Seite 764, Zeile 11 v. u. lies: „Ein“ statt „Der durch“.
764, 9 v. u. lies: „giebt einen Niederschlag. Mit Phosphorchlorid gekocht, entsteht“ statt „erzeugte Niederschlag giebt, mit Phosphorchlorid gekocht“.
- No. 18. Seite 978, Zeile 14 v. u. lies:

$$C_{14}H_8 \left\{ \begin{array}{l} CH_2 \\ (OH)_2 \\ O_2 \end{array} \right. \text{ statt } C_{14}H_8 \left\{ \begin{array}{l} OH_2 \\ (OH)_2 \\ CO^2H \end{array} \right. .$$
 981, Zeile 1 v. o. lies: „E. Demarcay“ statt „E. Damarçay“

Nächste Sitzung: Montag, 11. October.

1

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

Sitzung vom 11. October 1875.

Vorsitzender: Hr. C. Scheibler, Vicepräsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende macht hierauf der Gesellschaft von dem schmerzlichen Verluste Mittheilung, welchen dieselbe neuerdings durch den Tod eines ihrer hervorragenden Mitglieder erlitten hat. Heinrich Hlasiwetz, Professor an der technischen Hochschule in Wien, ist am 8. October plötzlich am Herzschlage verschieden. Vielen der Anwesenden sei der Verstorbene persönlich bekannt gewesen, seine Liebenswürdigkeit und freundliches Entgegenkommen noch in frischem Gedächtniss. Der Verstorbene, im Anfang der funfziger Jahre stehend, sei in der Blüthe seiner Kraft dahingeshieden. Seine allgemein bekannten vorzüglichen chemischen Leistungen, wie seine Thätigkeit als Lehrer dürften nicht so unvorbereitet und kurz, wie es heute nur geschehen könnte, vorgeführt werden, sondern beanspruchten einen ausführlichen Nekrolog, der der Gesellschaft seiner Zeit ohne Zweifel zu Theil werden würde. — Die Versammlung ehrt das Andenken des Dahingeshiedenen durch Erheben von den Sitzen.

Der Präsident begrüsst den als Gast anwesenden Hrn. Dr. Lippmann aus Wien.

Hierauf kommen zur Wahl

als einheimische Mitglieder die Herren:

Dr. Braun, Fabrikbesitzer, Moabit,

Henry C. Bowen, Schiffbauerdamm 36. II;

als auswärtige Mitglieder die Herren:

Ludwig Dorn,) Universit.-Laboratorium

Wilhelm Schwarzwälder, (Tübingen,

Theodor Böhme, Wittgendorf bei Chemnitz,

Dr. Jos. Zanni, Heidelberg, Rohrbacherst. 12,

A. Moffat, Universitätslaboratorium Bonn,

Dr. Richard Hornberger, Universitätslabor. Erlangen.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

M. Zängerle: Lehrbuch der Chemie. München 1875. (Vom Verf.)

M. Zängerle: Grundriss der Chemie. München 1875. (Vom Verf.)

W. Spring: *Recherches sur les acides du Chlore.* Sep.-Abdr. (Vom Verf.)

- Edw. Vogel: *The revelations of the spectrum*. St. Francisco 1876. (Vom Verf.)
 W. Spring: *Hypothèses sur la cristallisation*. Liège 1876. (Vom Verf.)
 H. Kümmerer: Untersuchungen über die Luft in Schulzimmern bei Luft- und Ofenheizung. Sep.-Abdr. München 1876. (Vom Verf.)
 E. Nölting: Zur Constitution der Benzolderivate. Inaug.-Dissert. Zürich 1876. (Vom Verf.)

Als Austausch:

- Der Naturforscher. Heft 7 (Juli).
 Polytechnisches Notizblatt. No. 16, 17.
 Repertorium der Naturwissenschaften. No. 7.
 Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 178, Heft 1.
 Archiv der Pharmacie. Juli.
 Chemisches Centralblatt. No. 80—88.
 Deutsche Industriezeitung. No. 80—86.
 Journal für praktische Chemie. Bd. XII, No. 1, 2, 3, 4.
 Monatsberichte der Kgl. Akad. der Wissenschaften zu Berlin. April.
 Neues Repertorium für Pharmacie. Bd. XXIV, Heft 6.
 Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 11.
 Centralblatt für Agriculturchemie. August.
 Bulletin de la Société chimique de Paris. T. XXIV, No. 3, 4, 5.
 Bulletin de la société industrielle de Rouen. No. 2. (Avril à Juin 1876.)
 Revue hebdomadaire de Chimie. No. 21—24.
 Revue scientifique. No. 5—8.
 Archives des sciences physiques et natur. Gênes. No. 210 (Juin), 211 (Juillet).
 Bulletin de l'Académie royale de Belgique. No. 6, 7.
 Journal of the chemical society. August, September.
 American Chemist. Vol. V, No. 12, Vol. VI, No. 1, 2.
 Gazzetta chimica italiana. Fasc. 6.

Durch Kauf:

- Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 217, Heft 2—6.
 Comptes rendus. No. 4—12.

Mittheilungen.

357. J. Wislicenus: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium Würzburg.

(Eingegangen am 8 September.)

Meine fortgesetzten Untersuchungen über die isomeren Milchsäuren und namentlich über Aethylenmilchsäure, schreiten zwar wegen grosser Schwierigkeiten in Beschaffung genügender Mengen der letzteren in reinem Zustande nur langsam fort, haben aber seit meinem letzten Berichte über diesen Gegenstand (Annalen 167, 346) doch einige, besonderer Mittheilung nicht unwerthe Resultate ergeben.

Es ist mir nämlich gelungen, den schon früher theoretisch hervorgehobenen nahen Zusammenhang der Hydracrylsäure und Aethylenmilchsäure als einen auch genetischen nach zwei Richtungen hin nachzuweisen, indem ich sowohl bei der Darstellung der Säure aus Aethylenhydratcyanür Hydracrylsäure auffand, als auch neben Hydracrylsäure aus Glycerinsäure Aethylenmilchsäure erhielt.

Ich habe früher (loc. cit. 350) erwähnt; dass bei der Reinigung des Äthylenmilchsauren Zinks krystallinische Salze abgeschieden werden, welche viel gewöhnliches Zinklactat enthalten. Neben diesem ist aber noch ein leicht lösliches Salz zugegen, welches sich als das der Hydracrylsäure auswies. In Folge dessen führte ich bei späteren Darstellungen die rohe Äthylenmilchsäure zur einen Hälfte in Zinksalz, zur anderen in Calciumsalz über, concentrirte beide Lösungen und erhielt nach dem Vermischen bei längerem Stehen Krusten von Zink-Calcium-Hydracrylat in freilich nur unbedeutenden Mengen. Dieselben wurden aus siedendem Wasser umkrystallisirt und lieferten nun der Formel $C_{12}H_{20}ZnCaO_{12}$ ganz entsprechende analytische Werthe: C 31.17 und 30.96 anstatt 31.24 pCt.; H 4.52 und 4.54 statt 4.34 pCt.; Ca 8.80 statt 8.68 pCt. und Zn 14.04 statt 14.10 pCt. Mit Jodwasserstoff auf 120° erhitzt, gaben sie bei 83° bis 84° schmelzende Beta-Jodpropionsäure.

Beim Eindunsten der Mutterlauge setzte sich noch etwas Doppelsalz ab; noch mehr davon wurde aus der nun dünn syrupförmig gewordenen Flüssigkeit durch Zusatz von viel absolutem Alkohol gefällt. Die filtrirte alkoholische Lösung hinterliess beim Verdampfen einen amorphen Syrup, aus welchem die Säure durch Uebersättigen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether abgeschieden wurde. Sie lieferte nun ein durchaus amorphes, gummiartiges Zinksalz, aus welchem durch Natriumcarbonat das in heissem, absoluten Alkohol reichlich lösliche Natriumsalz und aus diesem schliesslich durch Zusatz von Silbernitrat und Alkohol das Silbersalz dargestellt wurde. Alle drei Salze ergaben, im Vacuum zu constantem Gewichte getrocknet, die für milchsaure Salze berechneten Metallmengen. Das Zinksalz färbte sich schon bei 120° unter Gewichtsverlust gelb, das Natriumsalz schmolz bei 160° noch nicht.

Wiederholte Darstellungen von Betajodpropionsäure aus Glycerinsäure und Jodphosphor hatten grössere Mengen von Mutterlaugen ergeben, welche an Aether viel organische Säure abgaben. Bis zur Erschöpfung mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt wurde durch Abdestilliren desselben ein braunes Oel erhalten, welches beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrte. Beim Abpressen zwischen Filtrirpapier blieb feste Jodpropionsäure zurück. Dem Papiere wurde durch Aether ein braunes, nicht mehr krystallisirendes Oel entzogen, welches sich in viel Wasser löste. Die erwärmte Lösung wurde durch allmählig eingetragenes, frisch gefälltes Silberoxyd zersetzt. Als sich kein Jodsilber mehr abschied, wurde die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff entsilbert, die klare Lösung vom absorbirten Gase befreit und zu gleichen Theilen mit Zink- und Calciumcarbonat neutralisirt. Nach genügender Concentration wurden beide Salze mit einander gemischt. Es bildete sich noch viel Zink-Calciumhydracrylat, dessen letzte An-

theile durch absoluten Alkohol und etwas Aether abgeschieden wurden.

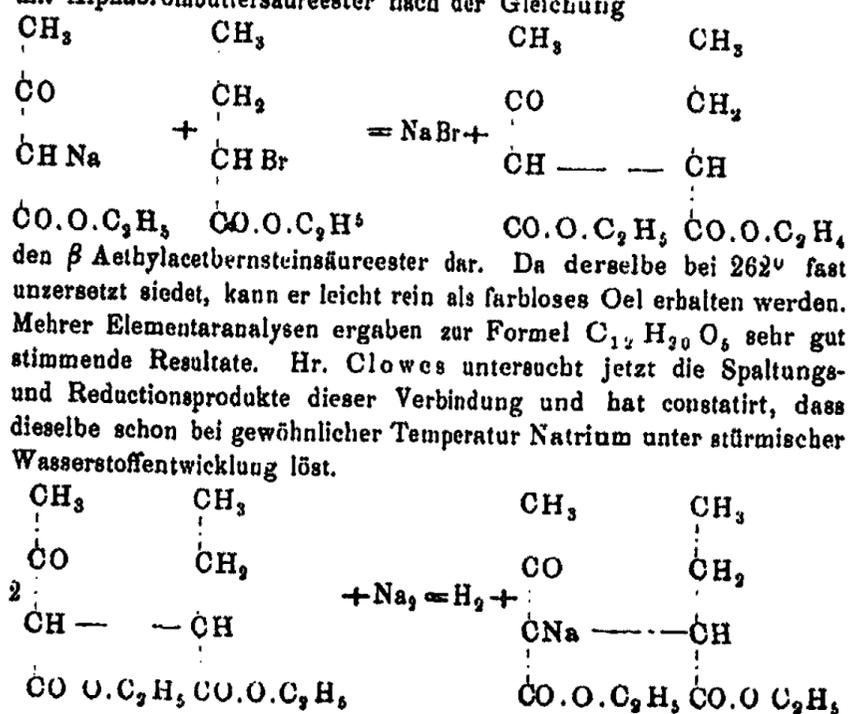
Das alkoholische Filtrat hinterliess beim Verdunsten einen durchsichtigen Syrup, dessen Säure ein gummiartiges Zinksalz lieferte, welches nach monatelangem Verweilen im Vacuum constantes Gewicht annahm und nun bei der Analyse 29.44 pCt. C; 4.26 pCt. H und 26.83 pCt. Zn ergab (milchsaures Zink $C_6H_{10}ZnO_6$ erfordert 29.64, 4.11 und 26.75 pCt.). Das aus diesem Zinksalze dargestellte Natriumsalz besass vollkommen die Eigenschaften desjenigen der synthetisch dargestellten Aethylenmilchsäure und lieferte beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 120° keine feste Jodpropionsäure.

Es unterliegt danach kaum einem Zweifel, dass Glycerinsäure neben der festen Betajodpropionsäure kleine Mengen einer nicht krystallisirenden Isomeren liefert, welche in Aethylenmilchsäure verwandelt werden kann.

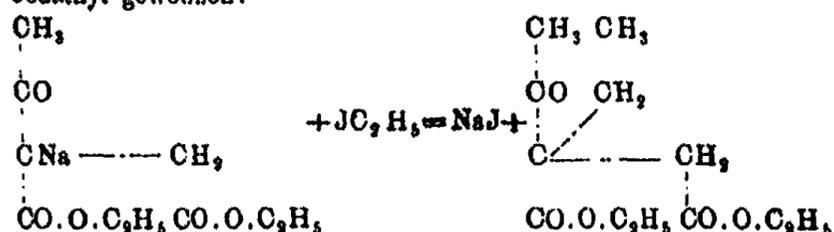
Ich hoffe es wird mir gelingen, die Bedingungen, unter denen Aethylenhydratcyanür übergeht, aufzufinden und damit ein Mittel zu erhalten, auch die Aethylenmilchsäure selbst in Hydracrylsäure überszuführen.

Aus dem Gebiete der Acetessigestersynthesen sind Untersuchungen über zwei isomere Aethylacetbernsteinsäureester bis zu mittheilenswerthen Resultaten gediehen.

Hr. F. Clowes stellte durch Zersetzung des Natrioacetessigesters mit Alphabrombuttersäureester nach der Gleichung



Die isomeren α -Aethylacetbernsteinsäureester hat Herr C. Huggenberg aus reinem Acetbernsteinsäureester durch Umwandlung desselben in die Natriumverbindung und Zersetzung letzterer mit Jodäthyl gewonnen:



Derselbe destillirt zwischen 262° und 265° unter geringer Zersetzung als farbloses Oel, welches bei der Analyse gut stimmende Procentzahlen gab. Von der isomeren β Verbindung unterscheidet er sich dadurch, dass er bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme ohne jede Einwirkung auf Natrium ist.

368. A. Ladenburg: Zur Constitution des Benzols.

(Eingegangen am 12. September.)

In einer Mittheilung, die ich vor einigen Monaten der chemischen Gesellschaft vorlegte¹⁾, habe ich den Nachweis zu geben versucht, dass die 6 Wasserstoffatome im Benzol gleichwerthig seien. Derselbe bestand im Wesentlichen darin, dass ich zeigte, dass die Phenole aus 4 verschiedenen Quellen, welche nachweislich die OH-Gruppe an Stelle von 4 verschiedenen Wasserstoffatomen des Benzols enthielten, untereinander identisch sind und weiter den Beweis führte, dass es zwei Paare von Wasserstoffatomen im Benzol gibt, die zu einem Wasserstoffatom symmetrisch liegen. Schon damals habe ich übrigens angeführt, dass dieser letzte Theil meiner Beweisführung nicht unangreifbar sei, namentlich auch deshalb, weil nun die Thatsachen, auf denen er beruhte und die ich nicht selbst controlirt hatte, nicht über jeden Zweifel erhaben schienen. Deshalb habe ich eine neue Reihe von Versuchen begonnen, deren Zweck die endgültige Feststellung von der Existenz zweier symmetrischer Wasserstoffatompaaire im Benzol war.

Es ist ganz klar, dass man zu einem solchen Nachweis gelangen muss, wenn man von einem Monosubstitutionsprodukt des Benzols ausgehend, in diesem der Reihe nach alle 5 Wasserstoffatome durch dieselbe Atomgruppe substituirt und die so entstehenden 5 gleich zu-

¹⁾ Diese Ber. VII, 1684.

sammengesetzten Körper untereinander vergleicht. Wenn der obige Satz richtig ist, so dürfen nur 3 verschiedene Substanzen entstanden sein, so dass also 2 mal 2 miteinander identisch sind.

Bei meinen Versuchen ging ich vom Toluol aus und versuchte daraus die 5 möglichen Nitrotoluole darzustellen und untereinander zu vergleichen.

Zunächst wurde Paranitrotoluol in Paratoluidin verwandelt und dieses durch Destillation mit Eisessig in Acettoluid übergeführt. Letzteres wurde nitriert und so das schon von Beilstein und Kuhlberg¹⁾ beschriebene Nitroacettoluid vom Schmelzpunkt 92° erhalten. Diese beiden Chemiker haben auch nachgewiesen, dass man aus diesem Körper durch Entfernung der $\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -Gruppe ein Nitrotoluol darstellen kann, das bei 16° schmilzt, bei 230° siedet und damals als Ortho-, jetzt als Metanitrotoluol bezeichnet wird. Alle Versuche aus dem eben erwähnten Nitroacettoluid durch Reduction ein Amidacettoluid $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ darzustellen, haben zu keinem Resultat geführt, stets entstand statt dessen das schon von Hübner²⁾ beschriebene Aethenyltoluylendiamin $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{HC}_2\text{H}_5$.³⁾ Deshalb wurde nun das Nitroacettoluid zunächst in Nitrotoluidin und dieses durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in das ebenfalls von Beilstein und Kuhlberg⁴⁾ beschriebene Parametatoluylendiamin vom Schmelzpunkt 89—90° verwandelt. Dann wurde versucht, diese Base mittelst Eisessig in eine Diacetverbindung überzuführen, allein wie ich schon kürzlich angegeben habe⁵⁾, bildet sich dabei stets das eben erwähnte Aethenyltoluylendiamin, welches so leicht in grösseren Mengen zu beschaffen ist. Aus letzterem lässt sich nun wohl ein Nitroprodukt gewinnen, aus welchem aber die Gruppe $\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ nicht wieder zu entfernen war, so dass man mit Hilfe derselben zu keinem weiteren Nitrotoluol gelangen konnte.

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde von dem bekannten Dinitrotoluol ausgegangen, das bei der Behandlung von Toluol mit Salpeterschwefelsäure entsteht und bei 70°—71° schmilzt. Nach Versuchen von Kekulé⁶⁾ entsteht es auch aus Paranitrotoluol auf weiterer Nitrierung, während es durch theilweise Reduction in ein Nitrotoluidin verwandelt werden kann, aus dem Beilstein und Kuhlberg⁶⁾ durch salpetrige Säure und Alkohol, Orthonitrotoluol vom Siedepunkt 222° gewonnen haben. Man kann es deshalb als Parorthodinitrotoluol bezeichnen. Aus diesem Dinitrotoluol gewinnt man

¹⁾ Liebig's Ann. 155, 28.

²⁾ Diese Berichte V, 920.

³⁾ Liebig's Ann. 158, 851.

⁴⁾ Diese Berichte VIII, 677.

⁵⁾ Zeitschrift f. Chemie 1867, 226.

⁶⁾ Liebig's Annal. 155, 16.

durch Zinn und Salzsäure leicht das prachtvoll krystallisirende Toluylendiamin, dessen Schmelzpunkt bei 99° liegt. Aus diesem Körper ist schon von Koch¹⁾ durch Behandlung mit Essigsäureanhydrit eine Diacetverbindung gewonnen worden. Viel leichter erhält man diesen Körper, wenn man dieses Toluylendiamin mit einem Ueberschuss von Eisessig (mehr als 2 Mol. $C_2H_4O_2$ auf 1 Mol. $C_7H_6N_2H_4$) längere Zeit am aufsteigenden Kühler kocht. Schliesslich erstarrt der grösste Theil selbst während des Kochens, dann wird unterbrochen, die Masse gepulvert, mit kaltem Wasser ausgezogen, um das noch vorhandene Toluylendiamin zu entfernen und der Rückstand aus heissem Wasser mehrfach umkrystallisirt. Man erhält so ein Produkt, das der Beschreibung von Koch entspricht, dessen Zusammensetzung mit der Formel $C_7H_6N_2H_2(C_2H_3O)_2$ übereinstimmt und dessen Schmelzpunkt bei 224° liegt. Ein nach Koch dargestelltes Präparat schmolz bei 222° . Bemerkenswerth ist es, dass Toluylendiamin durch Chloracetyl nicht angegriffen wird.

Durch Eintragen von fein gepulvertem Diacettoluylendiamin in rauchende und kalt gehaltene Salpetersäuren von 1.47 s. Gew. löst sich dasselbe auf und beim Eingiessen in kaltes Wasser scheidet sich eine schwach gelb gefärbte Masse ab, die filtrirt und ausgewaschen wird. Zur weiteren Reinigung wird dieselbe zweckmässig aus heissem Aceton umkrystallisirt, worin dieselbe nur sehr wenig löslich ist. Man erhält sie so in weissen oder auch schwach gefärbten Nadeln, die bei 253° , wie es scheint unter Zersetzung schmelzen. Die Zusammensetzung des Körpers entspricht der Formel $C_7H_5NO_2(NHC_2H_3O)_2$, es ist also ein Nitrodiacettoluylendiamin. Die Verbindung ist in allen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Wasser etc. nur spurenweise löslich, am leichtesten löst sie sich noch in heissem Aceton, von dem sie aber auch etwa 300 Theile zur Lösung braucht.

Schon beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird der Körper zersetzt, indem eine rothe Lösung entsteht, die beim Erkalten schöne, rothe Krystalle absetzt. Diese Krystalle und ebenso die Lösung werden durch NH_3 zerlegt, indem ein gelbrothes Pulver gefällt wird, das meist krystallinisch, bisweilen auch amorph ist. Nach dem Erkalten wird der Körper filtrirt und durch mehrfache Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt. Man erhält ihn so in gelbrothen Nadeln von prachtvollem, violetten Glanze, deren Schmelzpunkt bei 154° liegt. Die Zusammensetzung des Körpers entspricht der Formel $C_7H_5NO_2(NH_2)_2$, er ist also ein Nitrotoluylendiamin. Die Verbindung ist in heissem Wasser ziemlich schwer, in heissem Alkohol etwas leichter löslich, sie ist eine schwache Base und löst sich leicht

¹⁾ Liebig's Annalen 158, 182.

in heisser verd. Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure auf. Aus allen diesen Lösungen krystallisiren beim Erkalten die entsprechenden Salze des Nitrotolylendiamins in schönen, rothen Krystallen aus. Diese werden aber durch Wasser zerlegt, leichter und vollständiger freilich durch Basen.

Mir kam es nun darauf an, die beiden NH_2 -Gruppen in diesem Nitrotolylendiamin durch 2H zu ersetzen und ich habe deshalb in der verschiedensten Weise versucht, die Griess'sche Reaction hier anzuwenden, das gewünschte Ziel habe ich jedoch nicht erreicht. Es wäre zu umständlich, hier alle die verschiedenen Modificationen zu erwähnen, die ich versucht habe, keine führte zum Ziel. Nur eine Beobachtung will ich hier zunächst angeben, die mir nicht ohne Interesse scheint: es lassen sich diese Griess'schen Reactionen ebenso gut mit NO , aus Salpetersäure und Cu dargestellt, ausführen, wie mit salpetriger Säure. Ich habe durch Einleiten von NO in einen mit Wasser angerührten Brei von salpetersaurem Anilin Diazobenzolnitrat erhalten, durch Einleiten von NO in alkoholische Lösung von Anilin konnte ich Diazoamidobenzol vom Schmelzpunkt $90-92$ gewinnen und aus alkohol. Lösungen von Amidobenzoëssäure entsteht durch NO sehr leicht Diazoamidobenzoëssäure.

Aus dem oben beschriebenen Nitrotolylendiamin entsteht aber, ob man mit NO oder N_2O_3 arbeitet, ob man alkoholische oder saure Lösungen desselben anwendet, stets als Hauptprodukt ein rother amorpher Körper, der in allen Lösungsmitteln nur spurenweise löslich und wie es scheint ausserordentlich beständig ist. Den Analysen nach ist trotzdem die Verbindung als Diazoamidokörper anzusprechen und zwar von der Formel $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)\text{NH}_2\text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)\text{NH}_2\text{NH}$. (Berechnet 48.71 pCt. C, 4.44 H, 28.4 N, gef. im Mittel 48.78 pCt. C, 4.78 pCt. H und 27.84 pCt.). Ein Zeretzungsprodukt dieser Substanz ist mir bisher noch nicht gelungen darzustellen.

Neben dieser rothen Substanz, die durch kochenden Alkohol nicht angegriffen wird, entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure, namentlich wenn dieselbe auf saure Lösungen des Nitrotolylendiamins wirkt, eine in Alkohol lösliche Verbindung, die beim Erhitzen dieser Lösung Stickstoff entwickelt. Wird die Flüssigkeit dann mit Wasser versetzt, so trübt sie sich und nach einiger Zeit setzen sich Krystalle darin ab. Zur Reinigung werden diese zweckmässig mit Wasser destillirt, wo man sie in fast farblosen Nadeln gewinnt, die mehrfach aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. So erhält man den Körper in schönen, stark glänzenden, schwach gelbgefärbten Prismen, die in kaltem Alkohol wenig, leicht in heissem Alkohol löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $72-73^\circ$, der Siedepunkt ungefähr bei 285° . Zu einer genauen Siedepunktebestimmung hatte ich zu wenig Substanz. Die Analyse ergab 59.7 pCt. C, 6.5 pCt. H und 8.4 pCt. N, das etwa auf

die Formel $C_7H_8(O_2H_6)NO_2$ eines nitrirten Aethylcressols stimmt. Diese verlangt 59.67 pCt. C, 6.07 pCt. H und 7.73 pCt. N.

Da mich der Körper nicht weiter interessirt, so habe ich wenigstens vorerst sein näheres Studium aufgegeben, namentlich auch deshalb, weil er nur in minimaler Menge bei der beschriebenen Reaction gebildet wird, so dass ich grosse Quantitäten von Nitrotoluyldiamin zerlegen musste, um nur 1 Grm. jener Verbindung zu erhalten.

Für den beabsichtigten Zweck sind diese Resultate negativer Natur und ich habe mich daher einstweilen entschlossen, die Fortsetzung dieser Untersuchung aufzugeben, was mir um so leichter wurde, als mir jetzt ein neuer Weg zum Beweis des Satzes von der Existenz zweier symmetrischer Wasserstoffatompaaire im Benzol zur Verfügung steht.

Schon im Jahre 1869 habe ich nachweisen können¹⁾, dass ein solches Wasserstoffatompaar existirt und zwar stützte ich mich dabei auf Versuche von Hübner und Petermann, die gezeigt hatten, dass gewöhnliche (Meta-) Brombenzoesäure durch Salpetersäure 2 Nitroprodukte liefert, die bei der Reduction dieselbe Amidobenzoësäure (Anthranylsäure) geben. Die beiden durch NH_2 substituirten Wasserstoffatome befinden sich hier in der sogen. Orthostellung. Neuerdings ist nun von Wroblevsky gezeigt worden²⁾, dass es auch Wasserstoffatome in der Metastellung giebt, bei deren Substitution dieselbe Verbindung resultirt. Durch Zusammenfassung beider Versuchsreihen ist der obenerwähnte Satz und damit auch die Gleichwerthigkeit der 6 Wasserstoffatome im Benzol streng bewiesen. Weiter folgt jetzt auch unmittelbar die Existenz von nur 3 isomeren Bisubstitutionsderivaten des Benzols³⁾.

Was nun diestellungsfrage betrifft, die jetzt erst einen festen Boden gewinnt, so habe ich schon früher gezeigt, dass der Parareihe die Stellung 1.4 zugehört, d. h. diejenige Gruppierung der Atome, die nur einmal im Benzol vorkommt⁴⁾. Weiteres lässt sich auch nicht nachweisen, so lange über die Gruppierung der Kohlenstoffatome im Benzol nicht eine bestimmte Hypothese gemacht wird, denn bis dahin sind die Wasserstoffatome 2 und 3 resp. 6 und 5 nicht von einander unterschieden. Es ist deshalb auch ein Irrthum von Nölting⁵⁾, der in den Versuchen von Körner und Griess den Nachweis der 1.2 Stellung für die Orthoreihe und der 1.3 Stellung für die Metareihe findet und dann weiter folgert, dass schon deshalb die Prismatformel für das Benzol unmöglich sei. Er bewegt sich in einem Zirkelschluss.

¹⁾ Diese Berichte II, 140.

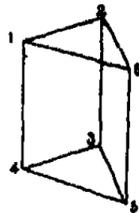
²⁾ Diese Berichte VIII, 578.

³⁾ Kaum scheint es mir nöthig, hier nochmals darauf hinzuweisen, dass ich die entgegenstehenden Angaben von Fittica für falsch halte.

⁴⁾ Diese Berichte II, 140.

⁵⁾ Zur Constitution der Benzolderivate. Inauguraldissertation. Zürich, 1875.

Die schönen Versuche von Griess¹⁾, wonach es 6 Diamidbenzoesäuren giebt, von denen 3 das bei 63° schmelzende, 2 das bei 99° schmelzende und 1 das bei 140° schmelzende Phenylendiamin liefern, führen bei Annahme der Prismaformel zur 1.2 Stellung des erstern und 1.3 Stellung des bei 99° schmelzenden Phenylendiamins, also zu dem gerade entgegengesetzten Resultate, welches Griess bei Zugrundelegung des Sechseckes gezogen hat und Aehnliches gilt für die Versuche von Körner²⁾. Will man unabhängig von der Benzolformel Ortho- und Metareihe definiren, so kann man sagen, ein Bisubstitutionsprodukt des Benzols (mit 2 gleichen substituierenden Gruppen) gehört der Orthoreihe an, wenn es nur 2 isomere Trisubstitutionsprodukte bilden kann und entspricht der Metareihe, wenn es 3 solcher zu liefern im Stande ist.



359. Eduard Meusel: Nitritbildung durch Bacterien.

(Eingegangen am 15. September.)

Das Vorhandensein der Nitrite in vielen Brunnenwässern schrieb man seither der Oxydation des Ammoniaks zu.

Im Gegensatz hierzu constatirte ich in mehreren Fällen, dass die salpetrigsauren Verbindungen aus Nitraten entstehen und zwar durch Vermittelung der Bacterien.

Beweisend hierfür war Nachstehendes:

1. Brunnenwasser (bakterienhaltig), welches kein Ammoniak, kein Nitrit frisch enthält, giebt nach 4tägigem Stehen Reaction auf salpetrige Säure. Dabei waren Nitrato die einzige Stickstoffverbindung des frischen Wassers.
2. Salicylsäure, Carbonsäure, Benzoesäure, Alaun und viel Kochsalz, also gährung- und fäulnisshemmende Körper verhindern oder verlangsamen diese Bildung der Nitrite.
3. Während Leitungswasser mit reinen Nitraten in Gegenwart von Bacterien die Nitritbildung nicht zeigt, tritt dieselbe auf (nach 2 — 14 Tagen), wenn man noch Kohlenhydrate zusetzt, z. B. Zuckerarten (Traubenzucker z. B.) Gummi, Dextrin, Cellulose, Stärke. Auch einige andere Kohlenstoffverbindungen erzeugen, wenn auch schwach und spät, Nitrite aus Alkalinitraten. Auch in den künstlichen Gemischen heben fäulnisshemmende Körper diese Zersetzungen fast auf.

¹⁾ Diese Berichte VII, 1228.

²⁾ (Stadj. sull isomeria etc.) Gazzetta chimica italiana IV, 1874.

4. Frisches destillirtes Wasser mit Traubenzucker und Salpeter gekocht und kochend eingeschmolzen, zeigt selbst nach wochenlangem Stehen keine Nitrite, weil keine Fäulniss eintreten kann ohne Bacterien.
5. Auch faulende Eiweisskörper geben mit Nitraten zusammengebracht Nitrite.

Also erst, wenn wir die salpetrige Säure als directes Fäulnissprodukt betrachten, erhalten wir ein richtiges Bild von den Vorgängen der Fäulniss in unseren salpeterreichen Brunnen.

Die Zersetzung der Cellulose durch Bacterien in Gegenwart von Nitraten weist uns darauf hin, dass der Salpeter nicht nur directer Nährstoff für die Pflanze ist, sondern noch durch seinen Sauerstoffgehalt eine wichtige Function auf dem Acker verrichtet.

Der beschriebene Zersetzungs Vorgang ist ein weit verbreiteter und namentlich die Pflanzenfäulniss z. B. bei salpeterhaltigen Zuckerrüben wird dadurch erhellet.

An und für sich sind die Alkalinitrate gar nicht so leicht reducirbar, wenn nun die Mikrozoen trotzdem den gebundenen Sauerstoff derselben zur Oxydation verwenden, so liegt ein wichtiger Schwerpunkt der Bacterienthätigkeit in der durch sie bewirkten Oxydation einerseits und der Entsauerstoffung durch dieselben andererseits.

Diese von mir gefundene Thatsache wird vielleicht der Medizin ein Wegweiser für eine neue Bekämpfung der Krankheiten, die mit bacterienartigen Organismen zusammenhängen.

Breslau.

Mittheilungen aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.

I.

360. H. Hübner: Zwei Nitrosalicylsäuren und ihre Verwendung zur Bestimmung der Natur der Wasserstoffatome im Benzol.

(Eingegangen am 17. September.)

Die Darstellung der Orthonitrosalicylsäure und die Eigenschaften verschiedener Salze derselben hat L. B. Hall in einer früheren Mittheilung (diese Ber. 1874, S. 1321) schon besprochen: hier sollen nur einige Anmerkungen zu der Darstellung hinzugefügt und einige neue Abkömmlinge derselben beschrieben werden.

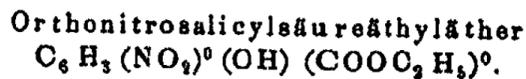
Die Trennung der beiden nebeneinander entstehenden Nitrosalicylsäuren geschieht zweckmässig so, dass man aus der essigsauren Lösung, in der nitriert worden ist, die beiden Säuren mit viel Wasser ausfällt und durch Umkrystallisiren die schwer lösliche Parasäure mit dem Schmelzpunkt 228° absondert; oder wenn dies nicht nach der

zweiten Krystallisation gelingt, ist es am zweckmässigsten, den am schwersten löslichen Theil der Nitrosäuren in dünner, kochender Lösung vermittelt Baryhydrats in das gelbe, in Wasser sehr schwer lösliche neutrale Bariumsalz überzuführen. Nach dem Erkalten filtrirt man das gelbe Salz ab und zerlegt es.

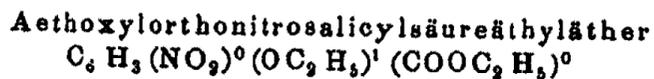
Die wässrigen Laugen der aus der essigsauren Lösung gefällten Säuren werden mit Bariumcarbonat in geringem Ueberschuss kochend gesättigt und erkalten gelassen. Der sich abscheidende Niederschlag enthält wesentlich nur orthonitrosalicylsaures Barium und Bariumcarbonat. Die Säure wird nun aus dem Salz abgeschieden und dies Verfahren wiederholt. Die Nitrosalicylsäure pflegt nach der zweiten Behandlung schon entwässert bei 144° zu schmelzen. Die Orthosäure ist ferner daran zu erkennen, dass sie ein schön rothes, neutrales Bariumsalz in Nadeln bildet. Aus der verdünnten, ursprünglichen, essigsauren Lauge kann durch eine gleiche Behandlung noch etwas Orthosäure gewonnen werden.

L. B. Hall hat, auf meine Veranlassung, folgende Abkömmlinge der Orthonitrosalicylsäure genau untersucht.

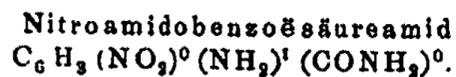
I. Orthonitrosalicylsäure, diese Säure bildet lange, farblose, lichtbrechende, in Wasser etwa so leicht wie Benzoesäure lösliche Nadeln. Die Nadeln enthalten 1 Mol. H₂O, sie schmelzen bei 125°, nach Entfernung des 1 Mol. H₂O aber bei 144—145°. Auch mit Eisessig scheint sich die Säure zu verbinden. Ihre wässrige Lösung giebt mit Eisenoxydsalzen eine tief blutrothe Färbung.



Derselbe wurde dargestellt durch Erhitzen von orthonitrosalicylsaurem Silber mit Jodäthyl in verschlossenen Röhren. Nach Behandlung des Röhreninhalts mit heissem Alkohol und abfiltriren der Lösung scheidet sich zunächst ein Oel ab, welches beim Stehen in schön hellgelbe, bei 44° schmelzende Prismen übergeht. Dieser Aether giebt leicht Salze.



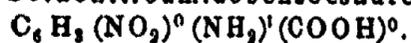
Durch Erhitzen des Silbersalzes des sauren Aethers mit Jodäthyl entstand diese Verbindung. Sie bildet ein in Alkohol wenig lösliches, angenehm riechendes Oel



Es wurde dargestellt aus dem Diäthyläther der Orthonitrosalicylsäure durch Erhitzen desselben mit alkoholischem Ammoniak. Es

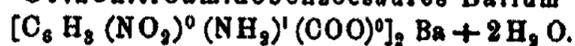
bildet gelbe, glänzende Blättchen, die bei 109° schmelzen und in heissem Alkohol leicht löslich sind.

Orthonitroamidobenzoësäure



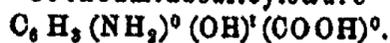
Beim Kochen des Nitroamidobenzoësäureamids mit Aetzbaryt entsteht das Bariumsalz dieser Säure. Die freie Säure krystallisiert in gelben Nadeln, die in Aether und Alkohol leicht löslich sind. Sie schmilzt bei 205°.

Orthonitroamidobenzoësäures Barium



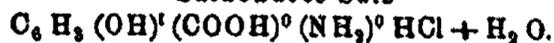
Es bildet schöne, purpurrothe Nadeln, die in kaltem Wasser wenig löslich sind. Dies schöne, rothe Salz unterscheidet sich sehr auffällig von dem in lebhaft gelben Nadeln krystallisirenden Salz der Paranitrosalicylsäure.

Orthoamidosalicylsäure



Das Salzsäuresalz wurde erhalten durch Reduction der Orthonitrosalicylsäure mit Zinn und Salzsäure. Die freie Amidverbindung wurde nicht dargestellt.

Salzsaures Salz

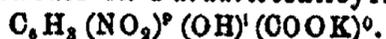


Dies Salz ist sehr zersetzlich und wurde deshalb nur in dunkeln Nadeln erhalten, die in Wasser löslich sind. Beim Erhitzen dieses Salzes mit Benzoylchlorid entstanden schöne, farblose Nadeln, die bei 189° schmelzen. Sie wurden nicht weiter untersucht.

II. Paranitrosalicylsäure. Diese Säure bildet, aus Wasser abgeschieden, sehr lange, farblose, dünne, lichtbrechende Nadeln, die besonders in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Die Säure schmilzt bei 228°. Ihre wässrige Lösung giebt mit Eisenoxydsalzen eine tief blutrothe Färbung, genau wie die Orthosäurelösung.

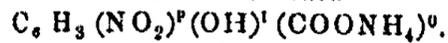
Die nur sehr wenig bekannte Paranitrosalicylsäure verlangt, da sie nicht genau und nicht mit Rücksicht auf die isomere Säure untersucht worden ist, eine gründliche Erforschung. H. Wattenberg hat daher folgende Abkömmlinge der Säure untersucht.

Kaliumsalz der Paranitrosalicylsäure



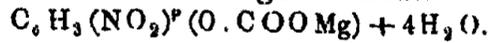
Es bildet warzenförmige, röthlich gelbe Krusten, die in kaltem und heissem Wasser leicht löslich sind.

Ammoniumsalz



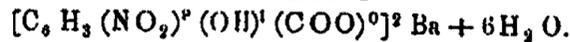
Bildet kleine feine, farblose Nadelchen, die in Wasser leicht löslich sind.

Neutrales Magnesiumsalz



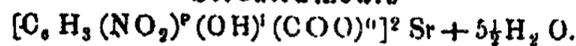
Es besteht aus citronengelben Krystallwarzen, die in Wasser sowie in Alkohol sehr leicht löslich sind.

Bariumsalz



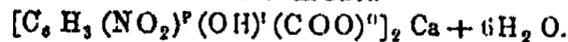
Es krystallisirt in kleinen, derben büschelförmig, vereinigten, gelben Nadeln, die in kaltem Wasser sehr leicht löslich sind.

Strontiumsalz



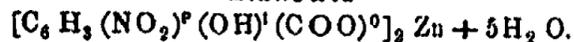
Das Salz bildet zu Gruppen vereinigte, atlasglänzende Nadelchen. Bei 100—110° schmilzt es in seinem Krystallwasser. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem Wasser leicht löslich.

Calciumsalz



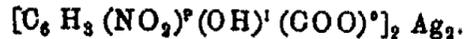
Das Salz gleicht dem Strontiumsalz. Es schmilzt bei 98—100° in seinem Krystallwasser. In kaltem Wasser ist es ziemlich, in heissem sehr leicht löslich.

Zinksalz



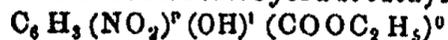
Das Salz krystallisirt in breiten, kurzen, gelben Nadeln, die in kaltem Wasser leicht löslich sind.

Silbersalz



Es bildet einen flockigen, weissen Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisirt sich in kleinen, zarten, verästelten Nadelchen von röthlich gelber Farbe absetzt. In kaltem Wasser ist das Salz etwas schwer, in heissem jedoch leicht löslich.

Saurer Paranitrosalicylsäureäthyläther



Derselbe entsteht durch Erhitzen des eben aufgeführten nitrosalicylsauren Silbers mit einem Ueberschuss von Jodäthyl in einer verschlossenen Röhre auf 100°.

Der Aether krystallisirt in oft zolllangen, etwas gelblich gefärbten, spitzen Nadeln. Er ist in Aether und Alkohol leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 92—93°.

Paranitrosalicylsäureäthyläthernatrium



Krystallisirt in sammetartigen, gelben, kuglig gehäuften Nadeln. Das Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol weniger leicht löslich.

Einwirkung von Jodäthyl auf das mit Kaliumhydroxyd gebildete neutrale Kaliumsalz der Paranitrosalicylsäure.

Wattenberg hatte gehofft durch diese Einwirkung den neutralen Paranitrosalicylsäureäthyläther zu erhalten, fand jedoch seine Hoffnung nur zum Theil bestätigt, da ein Ueberschuss von Kaliumhydroxyd nicht ganz vermieden war. Durch Kochen des so erhaltenen Aethers mit Kalilauge entstand zu einem Theil die ursprüngliche bei 228° schmelzende Nitrosäure, während ein anderer Theil sich zumeist in den Laugen der hochschmelzenden Säure befand und aus einer Säure bestand, die bei 157° schmolz und keine Rothfärbung mit Eisenchlorid gab. Wattenberg erhielt von dieser Säure zu geringe Mengen um sie genauer untersuchen zu können.

Paranitrosalicylsäurediäthyläther



Derselbe entsteht durch Erhitzen des weissen, in Wasser fast unlöslichen, aus dem entsprechenden Natriumsalz gebildeten Silbersalzes der Paranitroäthoxylsalicylsäure mit überschüssigem Jodäthyl, in einer Glasröhre, auf 125°. Er krystallisirt in fast farblosen, kleinen Nadelchen, die nach dem Trocknen atlasglänzend und farblos werden. In heissem Wasser, sowie in Alkohol ist er sehr leicht löslich. Schmelzpunkt 98–99°.

Nitroamidbenzoëssäureamid



Dieses Amid wird erhalten durch Erhitzen des neutralen Paranitrosalicylsäureäthyläthers mit gesättigter alkoholischer Ammoniaklösung etwa 8 Stunden lang auf 160°. Es krystallisirt in kleinen, gelben Nadelchen, die nach öfterem Umkrystallisiren bei 140° schmelzen. In Alkohol ist es ausserordentlich leicht löslich. Die Lösung färbt stark gelb. In heissem und kaltem Wasser ist es unlöslich.

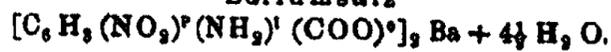
Nitroamidbenzoëssäure



Durch Kochen des eben erwähnten Amids mit Bariumhydroxyd entsteht das Bariumsalz der Nitroamidbenzoëssäure. Die freie Säure krystallisirt aus Wasser in kleinen, zarten, büschelförmig vereinigten oder ziemlich langen, sehr dünnen, lebhaft gelben Nadelchen. In

kochendem Wasser, sowie in Alkohol und Aether ist die Säure ziemlich leicht löslich. Sie schmilzt bei 270° unter Zersetzung.

Bariumsalz

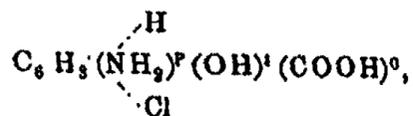


Es bildet kleine, kurze, verhältnissmässig dicke, gelbe Krystallnadeln, die in heissem Wasser leicht, in kaltem viel weniger leicht löslich sind.

Paraamidosalicylsäure.

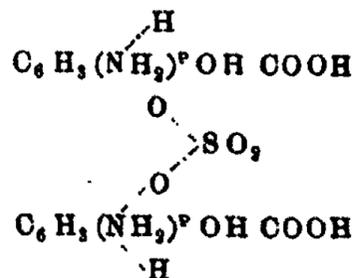
Die Amidirung wurde mit Eisessig und Zinn bewirkt. Die freie Säure wurde nicht dargestellt, da sie sich leicht zersetzt.

Salzsaure Amidosalicylsäure



Die Verbindung krystallisirt in kleinen, derben, etwas gebräunten Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich, in heissem Wasser leicht löslich sind.

Schwefelsaure Amidosalicylsäure



Dieses Salz krystallisirt in derben, bräunlich gefärbten Prismen, die in kaltem Wasser nicht sehr leicht, in heissem ziemlich leicht löslich sind.

Einwirkung von Salpetersäure auf salzsaure Amidosalicylsäure.

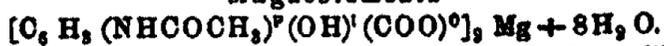
Durch Kochen einer concentrirten Lösung der salzsauren Amidosalicylsäure in Salzsäure, mit Salpetersäure, entstanden goldgelbe, flimmernde Schüppchen, die in Alkohol und Wasser unlöslich waren. Die Schüppchen scheinen Chloranil ($\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$) zu sein, denn beim Kochen derselben mit concentrirter Kalilösung und nachherigem Zusatz von Salzsäure, fielen ziegelrothe, glänzende Krystalle aus, die mit der Chloranilsäure [$\text{CCl}_2(\text{OH})_2\text{O}_2$] auffallende Aehnlichkeit hatten.

Acetylrte Paraamidosalicylsäure
 $C_6H_3(NHCH_3CO)^p(OH)^i(COOH)^o + \frac{1}{2}H_2O$.

Diese Verbindung wurde neben Amidosalicylsäure erhalten beim Amidiren der Paranitrosalicylsäure mittelst Eisessig und Zinn. — Das Filtrat vom Schwefelzinn setzte bei starker Winterkälte farblose, derbe Krystallnadeln ab, welche die Acetverbindungen der Nitrosalicylsäure waren.

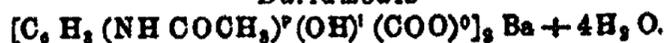
Sie ist an der Luft ziemlich beständig. In Wasser und Alkohol ist sie sehr leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 218° .

Magnesiumsals



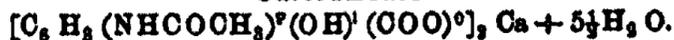
Das Sals bildet leicht etwas violett gefärbte Krystallkrusten, die in kaltem Wasser leicht, in kochendem sehr leicht löslich sind.

Bariumsals



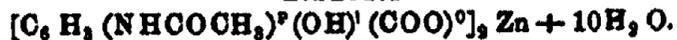
Es krystallisirt in kleinen, zarten, röthlichen, zu Rosetten vereinigten Nadelchen. In kaltem Wasser ist es leicht, in heissem sehr leicht löslich.

Calciumsals



Das Sals bildet vereinigte, zarte, farblose Nadelchen. Es ist in kaltem Wasser nicht sehr leicht, in heissem jedoch leicht löslich.

Zinksals



Es bildet farblose, verfilzte, zarte Nadelchen, die in kaltem und heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind.

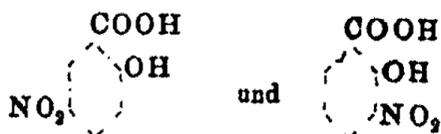
Versuch, die Beziehung der Nitrogruppe zu den anderen Gruppen in den beiden Nitrosalicylsäuren nachzuweisen.

L. B. Hall hat durch Erhitzen der bei 120° schmelzenden Säure mit Kalk, das bei 45° schmelzende Nitrophenol, also das Orthonitrophenol erhalten. Dagegen aus der bei 228° schmelzenden Paranitrosalicylsäure das bei 114° schmelzende Nitrophenol, also Paranitrophenol.

Ich veröffentliche diesen Theil der Untersuchung schon jetzt, da ich für einige Zeit verhindert bin, die Versuche weiter zu führen und sie mir aus folgenden Gründen, theilweise schon jetzt wichtig erscheinen.

Wenn das, was wir Paranitrophenol (Schmelzp. 114°) nennen, die Verbindung ist, in der das Hydroxyl in der nur einmal vorkommenden Beziehung zur Nitrogruppe steht, und wenn das Orthonitro-

phenol (Schmelzp. 45°) wirklich zur Reihe der Salicylsäure gehört, dann müssen nach der üblichen Bezeichnungweise diese beiden Nitrosäuren folgende Formeln haben:



In diesen zwei Säuren stehen dann die Nitrogruppen zur Carboxylgruppe in verschiedener, aber gleichartiger Beziehung und zwar ebenso wie in der Metanitrobenzoesäure.

Diese Anschauung stimmt überein mit der Gesetzmässigkeit, die ich früher (diese Ber. 1875, S. 873) ausgesprochen habe; die aber, wie ich hier noch einmal bemerken muss, nicht immer klar hervortritt, z. B. wenn die lockernde Wirkung des Chlors die Vertretung benachbarter Wasserstoffatome begünstigt.

Das Vorhandensein von zwei Metawasserstoffatomen im Benzol durch den Versuch nachzuweisen, zunächst durch Bildung von Metanitrobenzoesäure aus den beiden von den Nitrosalicylsäuren abgeleiteten Nitroamidobenzoensäuren, ist mir bisher noch nicht gelungen, da ich noch nicht genügende Mengen der beschriebenen isomeren Nitroamidobenzoensäuren dargestellt habe.

Ich werde diese Versuche fortführen, aber auch den umgekehrten Weg einschlagen und aus Metanitrobenzoesäure Nitroamidobenzoensäuren darstellen, um diese mit den hier beschriebenen gleichartigen Säuren vergleichen zu können.

Die Ueberführung der beiden Nitroorthoxycarboxylbenzole in die Metanitrobenzoesäure, oder eine ähnliche Ueberführung, wird, meiner Ansicht nach, erst beweisen, dass es im Benzol zweimal je zwei in ihrem Verhalten gleichartig und ein zu den zwei verschiedenen Paaren gleichartiger Wasserstoffatome, ungleichartiges fünftes Wasserstoffatom, bezogen auf ein durch andere Bestandtheile vertretenes sechstes Benzolwasserstoffatom, giebt.

Dadurch wird die Natur der Benzolformel in dieser Richtung erst sicher gestellt. Dieser Beweis beruht auf folgenden einfachen Sätzen.

Erstens ist von Petermann und mir, wie Ladenburg zuerst ausgesprochen hat, der sichere Nachweis geliefert worden, dass es zwei Orthowasserstoffatome im Benzol geben muss, da es zwei verschiedene Metabromorthonitrobenzoesäuren giebt, die sich aus einer Brombenzoesäure ableiten.

Zweitens werden nach Vollendung der hier angeführten Versuche aus einer Orthoxybenzoesäure wahrscheinlich zwei Orthoxy-metanitrobenzoesäuren abgeleitet werden können, dazu müssen auch zwei Metawasserstoffatome vorhanden sein.

Drittens bleibt dann nur ein Wasserstoffatom für die Paraverbindungen übrig.

Es kann daher nur drei isomere bisubstituirte Benzole geben.

Ueber die Lage der Wasserstoffatome wird hier natürlich nichts bestimmt.

Diese von jeder Formel unabhängige Beweisführung setzt nur voraus, dass die Wasserstoffatome im Benzol in ganz gleichartiger Beziehung zu einander und zum Kohlenstoff stehen. Dies Verhalten der Wasserstoffatome ist meiner Ansicht nach als Thatsache anzusehen.

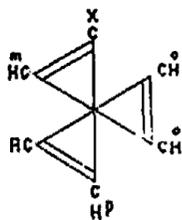
Die hier entwickelten Beziehungen werden von vielen Chemikern schon als bewiesen angenommen. Besonders Ladenburg (diese Ber. 1869, S. 140) dem Graebe (diese Ber. 1871, S. 501) zustimmt, hat darauf hingewiesen, dass die Natur der Benzolwasserstoffatome schon festgestellt sei.

Dieser Beweis von Ladenburg ist aber abhängig von einer Annahme die erst zu beweisen nöthig ist, um, wie ich bereits früher bemerkte (Ann. Chem. 158, 33), den Beweis nicht abhängig von bildlichen Formelarten zu machen. Man kann mit denselben Versuchsgrundlagen Formeln aufstellen, wie dies von einigen Chemikern geschehen ist, die die Gleichartigkeit der Verbindung der Benzolwasserstoffatome unter einander und mit dem Kohlenstoff ausdrücken, aber nicht zweimal zwei Wasserstoffatome gleichartig sein lassen¹⁾.

Aus dem Vorhandensein der beiden Metabromorthonitrobenzoesäuren folgert man mit Recht, dass zwei gleiche Beziehungen der Nitrogruppe zur Carboxylgruppe also auch der vertretenen Wasserstoffatome vorhanden sein müssen, in diesen verschiedenen Verbindungen; sollen aber die Bromatome in zwei gleichen Beziehungen zum Carboxyl stehen können, so gehört dazu die Annahme, dass zweimal je zwei Wasserstoffatome im Benzol sich in ihren Beziehungen ganz gleichartig zur Carboxylgruppe verhalten. Eine Voraussetzung, über die der Versuch nichts aussagt, da man von einer Brombenzoesäure ausgeht. Nach dieser erst zu beweisenden Annahme folgt freilich von selbst für das fünfte Wasserstoffatom, dass es in seiner Beziehung zu der Carboxylgruppe einzig in seiner Art im Benzol ist.

Die Annahme, dass zweimal je zwei Wasserstoffatome im Benzol

¹⁾ z. B.



- I. Paraverbindungen, in denen C^x und CH^y in einfacher Bindung,
- II. Metaverbindungen, in denen C^x und CH^m in zweifacher Bindung,
- III. Orthoverbindungen, in denen C^x und CH^n nicht in unmittelbarer Verbindung sind.

in ihren Beziehungen zu einem fünften vertretenen Wasserstoffatom ganz gleichartig seien, darf man aber meiner Ansicht nach noch nicht für feststehend betrachten, wenn man Werth darauf legt, die chemischen Formeln möglichst aus dem Bereich der Vermuthungen heraus, auf wohlbegründete Grundlagen zu stellen.

Dass die Benzolwasserstoffatome unter sich und zum Kohlenstoff des Benzols in völlig gleicher Beziehung stehen, ist durch sehr viele Thatsachen genügend festgestellt. Es giebt unter den monosubstituirten Benzolverbindungen keine isomeren Verbindungen, dies wusste man seit langer Zeit für alle gut untersuchten Fälle, hat doch nun selbst Kolbe seine Salzsäure (verunreinigte Benzoesäure) endlich fallen lassen müssen. Auch sind besondere Versuche angestellt worden, die diese Natur der Wasserstoffatome zu einer recht gut begründeten Thatsache machen (Ann. Chem. 156, 308; 164, 53; diese Ber. 1874, 1133).

Die zweite Annahme von den zweimal je zwei gleichartigen Wasserstoffatomen im Benzol, wird aber durch keine Thatsache bisher unterstützt. Wir wissen aus einem oder zwei sicheren Fällen, dass je zwei Wasserstoffatome, nicht aber dass zweimal je zwei Wasserstoffatome gleichartig sind und darauf kommt alles an. Demnach darf dieser Satz nicht als wichtige Grundlage zu s. g. Beweisen benutzt werden, besonders da es möglich ist, wie oben gezeigt wurde, diese Annahme durch Versuche zu prüfen.

Ferner brauche ich kaum hier zu wiederholen (Ann. Chem. 1869, 3), dass der oft benutzte Beweis für die Paraverbindungen, der darauf hinauskommt, dass z. B. ein Dimethylbenzol oder Dibrombenzol, wenn sich nur eine trisubstituirte Verbindung aus ihnen ableiten lässt, eine Paraverbindung sei, nicht zulässig ist. Diese Beweisführung ist nicht richtig auch wenn die zur vermeintlichen Paraverbindung isomeren Verbindungen, mehr als eine trisubstituirte Verbindung geben sollten.

In diesem Schluss liegt auch die Annahme der zweimal je zwei gleichartigen Wasserstoffatome. In vielen Fällen kommt noch die zweite unbegründete Annahme hinzu, dass stets alle möglichen Vertretungen erst eines, dann zweier u. s. w. Wasserstoffatome erfolgten, wenn überhaupt Wasserstoffvertretung möglich sei.

Dies ist aber nicht bewiesen. sogar ist sehr genau festgestellt, dass dies beim Metabromtoluol (diese Ber. 1875, 565) und Orthobromtoluol durchaus nicht der Fall ist. Derartige Beweise sind also nicht zu berücksichtigen, wenn es darauf ankommt, sich auf gut begründete Grundlagen zu stellen.

Aus diesen Gründen scheint mir die Durchführung der hier aufgeführten Versuche von grosser Bedeutung zu sein.

Göttingen, den 12. September 1875.

361 A. J. Taylor: Ueber Nitro- und Amidophenyl- und Tolnysuccinimid.

(Eingegangen am 17. September.)

Das Phenylsuccinimid $C_6H_5O_2$, C_6H_5N wurde nach dem Verfahren von Menschutkin (Ann. Chem. 162, 166) bereitet. Dasselbe wurde mit rauchender Salpetersäure behandelt und wurden dadurch zwei isomere Mononitroverbindungen $C_6H_4NO_2 \cdot N(CO C_6H_4 CO)$ erzeugt, die vorläufig Ortho- und Paranitrophenylsuccinimid genannt werden sollen.

Diese beiden Verbindungen sind durch Krystallisation aus Chloroform leicht zu trennen.

Die Paraverbindung krystallisirt zuerst in derben, gelben, in Alkohol löslichen, in Wasser unlöslichen, bei 208° schmelzenden Nadeln aus.

Die Orthoverbindung scheidet sich später in sehr grossen monoklinen Prismen ab, die in Wasser und Alkohol löslich sind und bei 156° schmelzen.

Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure ging die Paraverbindung in Paradiamidobenzol über. Durch Amidirung mit Zinn und Salzsäure gab die Orthoverbindung eine in sehr grossen, gelben Prismen krystallisirende Basis. Das salzsaure Salz derselben bildet kleine, in Wasser sehr lösliche Prismen. Das schwefelsaure Salz bildet sehr feine, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Toluidinsuccinimid.

Gleiche Theile Bernsteinsäure und krystallisirtes Toluidin in einem Kolben einige Stunden erhitzt, geben eine in siedendem Wasser leicht, in kaltem Wasser kaum lösliche Masse. Aus Wasser krystallisirt bildet, die Verbindung lange, farblose, bei 150° schmelzende Nadeln, die nach der Formel $C_6H_4CH_3 \cdot N(CO C_2H_4 CO)$ zusammengesetzt sind.

Durch Behandlung dieser Verbindung mit rauchender Salpetersäure entstand eine Mononitroverbindung



welche in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich war und feine, gelbe, bei 140° schmelzende Nadeln bildete.

Göttingen, den 12. September 1875.

362. Otto N. Witt: Ueber die Additionsprodukte aromatischer Amine und über eine neue Methode zur Darstellung gechlorter Aniline.

(Eingegangen am 24. September.)

Die u. a. O. geäußerte Ansicht, dass beim Chloriren der Benzoesäure mittelst Chlorkalklösung eine andere Dichlorbenzoesäure entstehe als bei der Chlorirung durch Kaliumchlorat und Salzsäure, sowie der Umstand, dass uns eine wirklich bequeme Methode zur Bereitung reinen Mono- und Dichloranilins immer noch fehlt, veranlasste mich, die Wirkung der unterchlorigen Säure (einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Chlorkalk) auf Acetanilid zu studiren. Das Ergebniss dieser Untersuchung ist das folgende:

1) Die Chlorirung erfolgt momentan; die Einwirkung von unterchloriger Säure auf gebildetes Monochloracetanilid geht, so lange noch unangegriffenes Acetanilid vorhanden ist, nicht vor sich.

2) Durch Zusatz von gemessenen Mengen unterchloriger Säure kann nach Belieben reines Mono- oder reines Dichloracetanilid erhalten werden.

3) Das Reaktionsendprodukt bei Anwendung überschüssiger unterchloriger Säure auf Acetanilid ist nicht Dichloracetanilid. Letzteres addirt vielmehr noch ein Molekül HOCl , damit Unterchlorigsäuredichloracetanilid bildend. Dies ist das erste Beispiel einer Addition zu Amiden.

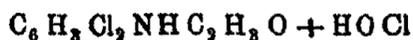
Löst man Acetanilid (5 Th.) in Eisessig (10 Th.) und Alkohol (10 Th.) unter Erwärmen, verdünnt diese Mischung mit Wasser (100 Th.) und setzt zu der auf 50° erwärmten Mischung langsam unter Umschütteln nach und nach 100 Th. einer kalten, 10 pCt. CaO , Cl_2 enthaltenden Chlorkalklösung, so scheidet sich alsbald ein schneeweisser, aus kleinen Nadelchen bestehender Niederschlag ab, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol oder warmer Essigsäure im Schmelzpunkt (162°) und allen anderen Eigenschaften mit ganz reinem Monochloracetanilid übereinstimmt.

Löst man aber Acetanilid (5 Th.) in Eisessig (20 Th.) verdünnt mit Wasser (100 Th.) und erwärmt die Lösung zum Sieden und fügt nun zu der vom Feuer entfernten Lösung nach und nach Chlorkalklösung von der erwähnten Concentration (400 Th.) hinzu, so tritt nach Zusatz der ersten 100 Th. ebenfalls Fällung ein, welche sich aber schon nach Zusatz der zweiten 100 Th. in die viel compacteren Krystalle des Dichloracetanilids verwandelt hat. Man erhitzt nun die Flüssigkeit, falls ihre Temperatur unter $60-70^{\circ}$ gesunken sein sollte, auf diesen Grad und fügt die letzte Hälfte der Chlorkalklösung in kleinen Antheilen unter beständigem Schütteln zu. Nach beendigter Operation hat man auf dem Boden des Kolbens ein schweres, blass

röthlichgelbes Oel, von dem sich beim Erkalten der überstehenden wässrigen Flüssigkeit noch viel ausscheidet. Dieser Körper ist das erwähnte Additionsprodukt. Da dasselbe weder unzersetzlich flüchtig, noch auch zum Erstarren zu bringen ist, so musste zur Analyse das Rohprodukt verwandt werden, welches auf folgende Weise dazu vorbereitet wurde. Die wässrige, über dem Oele stehende Flüssigkeit wurde abgegossen, das Oel einige Male mit Wasser gewaschen, gesammelt und in kaltem Eisessig aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle geschüttelt, wodurch indessen die ursprüngliche Färbung nicht verändert wurde, filtrirt und durch Zusatz von Wasser aus der Lösung das Oel gefällt. Dasselbe wurde nun im Scheidetrichter 10—12mal mit kaltem Wasser durchgeschüttelt, dann abgezogen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und alsdann weiter untersucht.

Das erhaltene Produkt ist ein dickflüssiges, schweres Oel, von eigenthümlicher Aprikosenfarbe und ziemlich starkem Lichtbrechungsvermögen, von schwachem aber sehr anhaftenden Chlorkalkgeruch und widerwärtigem Geschmack. Seine Dichte auf Wasser von 20° C. bezogen ist 1.3893. — In völlig trockenem Zustande ist es ziemlich beständig; in feuchtem Zustande und von den verschiedensten chemischen Agentien wird es in seine Bestandtheile zerlegt.

Seine Zusammensetzung wurde auf verschiedene Weise geprüft und der Formel



entsprechend gefunden. Stürmische Chlorentwicklung beim Erhitzen veranlasst stets das Misslingen von Verbrennungen, der Art, dass der Wasserstoffgehalt richtig, der Kohlenstoff zu hoch gefunden wird (s. d. Analysen). Die Constitution der Verbindung wurde daher durch Sonderbestimmung der Unterchlorigsäure bestätigt. Die Lösung des Oeles in Eisessig wurde mit Jodkaliumlösung versetzt und das ausgeschiedene Jod durch $\frac{1}{10}$ N. Natriumhyposulfit filtrirt. Die Bestimmung des gesammten Chlorgehaltes geschah nach Carius:

Berechnet.		Gefunden.					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C ₈	96.0	37.43	—	42.28	42.80	—	—
H ₈	8.0	3.11	—	3.12	3.49	—	—
Cl ₃	106.5	41.52	41.50	—	—	—	—
N	14.0	5.46	—	—	—	—	—
O ₂	32.0	12.48	—	—	—	—	—
	256.5	100.00	—	—	—	—	—
HO Cl	52.5	20.47	—	—	—	20.47	21.0 21.1.

Die Gesamtheit der angeführten Analysen lässt wohl keine Zweifel über die Zusammensetzung der vorliegenden Verbindung. Mehr noch wird dieselbe durch eine andere Bildungsweise und durch die Zersetzung des Körpers bewiesen.

Behandelt man nämlich fertig gebildetes Dichloracetanilid in der oben beschriebenen Weise mit Chlorkalklösung und Essigsäure, so ist das Reaktionsprodukt abermals dasselbe Oel.

Bei den Zersetzungen des Körpers ist das Endprodukt ebenfalls stets Dichloracetanilid.

Wasser löst den Körper in unbedeutender Menge, warmes mehr als kaltes. Mit den Wasserdämpfen ist er in geringem Maasse unter gleichzeitiger Zersetzung flüchtig. Beim längeren Kochen des Oeles mit Wasser findet sich daher theils im Destillationsgefäss, theils in der Vorlage Dichloracetanilid.

Alkalien und Ammoniak in concentrirtem Zustande, namentlich das letztere, zersetzen die Verbindung rascher als kochendes Wasser. Ammoniak reagirt schon in der Kälte aufs Heftigste unter Stickstoffentwicklung. Mit kalten, verdünnten Lösungen der Alkalien kann das Oel längere Zeit in Berührung bleiben, ohne wesentliche Zersetzung zu erfahren. Von den Mineralsäuren wird das Oel heftig angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt ein Gas, welches den charakteristischen Geruch des Cl_2O zeigt: concentrirte Salz- und Salpetersäure entbinden Ströme von Chlorgas.

Auch von Alkohol wird der Körper zersetzt. Am elegantesten aber verläuft der Process bei Anwendung trockenen Aethers. Löst man das Oel in diesem Reagens, oder entwässert man das ätherische Extract des Rohproductes einer Oeldarstellung durch zwei- bis dreistündiges Stehen über Chlorcalcium, so erhält man eine klare, gelbe Lösung, die, in einem wohlverschlossenen Glase längere Zeit im zerstreuten Tageslichte digerirt, allmählig sich zersetzt und in Maasse dieser Zersetzung Krystalle des in Aether schwer löslichen Dichloracetanilids abscheidet, die nach und nach zu sehr beträchtliche Grösse anwachsen können und dabei ihre Durchsichtigkeit und Krystallform dauernd behalten, was bei der Krystallisation fertigen Dichloracetanilids aus Lösungsmitteln nie der Fall ist. Der überstehende Aether nimmt dabei einen intensiven Geruch nach Chlor und Derivaten desselben an.

Die Darstellung reinen Monochloracetanilids gelingt, wie oben gezeigt wurde, leicht. Für die Darstellung des Dichloracetanilids verfährt man wie für die Erzeugung des oben beschriebenen Oeles; nur unterbricht man die Operation schon, wenn die Masse eine breiige Consistenz angenommen hat und gelb geworden ist. Man wartet also die Bildung des Oeles nicht ab, sondern trennt die wässrige Flüssigkeit vom Niederschlag, digerirt diesen mit concentrirtem Aetzammoniak und krystallisirt das ausgeschiedene Dichloracetanilid einmal aus Alkohol um. Man erhält es alsdann in völlig reinem Zustande in Form weisser, sehr spaltbarer Rhomboëder vom FP. 140.5. Es ist dies zweifellos die beste Methode zur Darstellung reinen Dichloranilins.

Es besitzt das beschriebene Oel, vermöge seiner Eigenschaft, unter-

chlorige Säure leicht abzugeben, einen gewissen Werth als Reagens. In der That erhält man bei der Einwirkung dieses Oeles auf aromatische Amine sehr schöne Farbenreactionen, die der längst bekannten Chlorkalkreaction analog, aber viel beständiger, intensiver und sicherer sind als diese. Es genügt, das fragliche Amin in alkoholischer Lösung mit einem Tropfen des Oeles zu versetzen, um alsbald eine intensive, dauernde Färbung zu erhalten. Die nachfolgenden Amine wurden in dieser Weise geprüft:

Anilin: gelblichbraunroth.

Orthotoluidin: röthlichbraun.

Paratoluidin: braunroth.

Diphenylamin: grünlichbraun, später violett.

Dimethylanilin: grasgrün, blaugrün, blau, dunkelblau.

Methyldiphenylamin: wie Dimethylanilin.

Naphylamin: bräunlich orange.

Leider besitzen die so entstehenden Farbstoffe keine Affinität zur thierischen Faser. Seide bleibt in sehr intensiv gefärbten Lösungen völlig weiss.

Es ist hier der Platz, noch einiger anderen Additionsprodukte aromatischer Amine zu gedenken, die zwar längst bekannt, aber nicht als Additionsprodukte betrachtet sind.

Behandelt man Acetanilid mit Chlor, so lange dieses noch aufgenommen wird, so ist das Endprodukt ein dickes, gelbes Oel, welches allgemein für ein, durch ölige Produkte (gechlorte Phenole) verunreinigtes Dichloracetanilid gehalten wurde. Ich überzeugte mich¹⁾, dass Behandlung mit Weingeist leicht grosse Mengen eines fast reinen Dichloracetanilids aus diesem Oel entstehen lässt; dass ferner Kalitauge aufs Heftigste dasselbe ebenfalls unter Bildung von Dichloracetanilid zersetzt. Nach der Analogie mit dem heute geschilderten Unterchlorigsäuredichloracetanilid kann wohl kaum mehr ein Zweifel sein, dass wir es hier mit dem Additionsprodukte eines Moleküls Chlor zu zweifach-gechlortem Acetanilid zu thun gehabt haben. Ganz derselbe Fall tritt bei der Einwirkung überschüssigen Broms auf Acetanilid ein. Ebenso löst sich Dichloracetanilid mit auffallender Leichtigkeit und in grosser Menge in Brom, damit ein dickes braunes Oel bildend.

Es sei mir gestattet, hier noch einige Betrachtungen über die Bedeutung von Additionsprodukten für die Theorie der Substitution anzuschliessen. Die verschiedenartige Substitution bei Fettkörpern und aromatischen Verbindungen ist schon mehrfach der Gegenstand chemischer Untersuchungen und Erörterungen gewesen. Es scheint mir nicht unwahrscheinlich, dass diese Verschiedenheit in der Art und Weise, in der die Substitution erfolgt, ihre Begründung findet. Bei den

¹⁾ Diese Ber. VII.

fetten Körpern bloss vollzieht sich die wahre Substitution, die directe Wasserstoffersetzung.

Die Substitution beim Benzol ist höchst wahrscheinlich ein secundärer Process. Es ist für einzelne Substitutionen bewiesen, für alle möglich, für die meisten wahrscheinlich, dass das substituierende Agens mit dem vorhandenen Benzolring ein Additionsprodukt bildet, welches dann aber sofort unter dem Einfluss der Wärme oder anderer Agentien unter Bildung des Substitutionsproduktes sich zerlegt. So müsste der Bildung des Chlorbenzols die eines Benzolbichlorürs vorgehen. Für diese meine Annahme sprechen auch unterm Andern die oft auftretenden intermediären Färbungen oder andern Reactionen. Ein frappanter derartiger Fall findet statt bei der Chlorirung des Nitranilins durch Salzsäure und Kaliumchlorat. Die gelbe Flüssigkeit, die Lösung des Nitranilins in Salzsäure wird auf Zusatz von Kaliumchlorat dunkelbraun, ehe sie einen citronengelben Niederschlag von Dichlornitroanilin abscheidet. Bei der Anwendung reiner Reagentien lässt sich dieser Vorgang nicht wohl anders erklären.

Eine weitere Stütze findet meine Annahme in der Thatsache, dass Substitutionen, die am Benzol unmöglich sind, ausführbar werden bei Anwendung von Kohlenwasserstoffen, deren Additionsfähigkeit notorisch grösser ist, als die des Benzols. So gelingt die Bildung der Anthracencarbonsäure mittelst COCl_2 , während die vielbesprochene Harnitz-Harnitzky'sche Synthese am Benzol nie hat ausgeführt werden können.

Allerdings ist es auffällig, dass solche Additionsprodukte beim Benzol nicht öfter isolirt worden sind. Es giebt substituierende Gruppen, wie z. B. $\text{HO SO}_3\text{H}$, $-\text{HONO}_2$, deren Additionen zum Benzol noch durch kein einziges Beispiel vertreten werden; es tritt endlich bei andern, sehr additionsfähigen Kohlenwasserstoffen, z. B. Aethylen, die Substitution dennoch nicht ganz nach den für das Benzol erwähnten Regeln ein — Kekule hat vergeblich sich bemüht, das Aethylen zu nitriren — gleichwohl entbehrt die oben entwickelte Theorie nicht aller Wahrscheinlichkeit; sie bedarf eben besonders sorgsamer experimenteller Prüfung.

Diese Prüfung musste vor Allem eine ganz allgemeine Verbreitung der Additionsprodukte in der aromatischen Gruppe zu constatiren suchen. Dass Additionsprodukte nicht nur bei Kohlenwasserstoffen, sondern auch in der weit weniger stabilen Klasse der Amide vorkommen, halte ich durch meine heutige Mittheilung für bewiesen. Es wird, glaube ich, nicht schwer halten, auch für die Phenole die Existenz derartiger Körper zu zeigen. Es ist eine bekannte Thatsache, dass jeder aromatische Körper ein gewisses Maximum vertrittbarer Wasserstoffatome besitzt. So nehmen die Acetylverbindungen aromatischer Amide nicht mehr als zwei Halogenatome auf. Dies geschieht wahr-

scheinlich in der Weise, dass die zunächst gebildeten Additionsprodukte sofort in Halogenwasserstoff und Substitutionsprodukt zerfallen. Ist aber einmal das Maximum der Substitution erreicht, so fehlt dem Additionsprodukt die Tendenz, zu zerfallen und es erreicht eine Beständigkeit, die uns erlaubt, es zu isoliren und zu untersuchen.

Dieses theoretischen Interesses wegen sind die Additionsprodukte einer grösseren Beachtung werth, als sie bis jetzt gefunden haben. Bei der Darstellung von Substitutionsprodukten aromatischer Körper zunächst entstehende, leicht zersetzliche Körper werden sich oft als Additionskörper erweisen und so das ganz allgemeine Auftreten derselben darthun.

Zürich im August 1875.

363. V. Schwarzenbach: Zur Chemie der die Amidgruppe führenden Metallsalze.

(Eingegangen am 1. October.)

Nachdem ich früher in skizzenhaften Andeutungen darauf aufmerksam gemacht hatte, dass der Körper $\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{Hg} \text{---} \text{Cl} \end{array}$ unter gegebenen

Umständen mit Jod und Schwefel höchst eigentümliche und zum Theil unerwartete Umsetzungen zeige ¹⁾, bin ich nun durch weitere Untersuchungen in den Stand gesetzt die betreffenden Angaben wesentlich auszudehnen und zu ergänzen. Es ist dies besonders desswegen der Fall, weil die Studien nicht nur auf das Verhalten zu den übrigen Salzbildnern, sondern auch auf die Reactionen mit den Haloiden organischer Radikale ausgedehnt wurden, und auch in diesem Falle einige auffallende Resultate geliefert haben.

Es ist also seiner Zeit erörtert worden, dass das Jod für sich in keine andere Wechselwirkung mit dem weissen Präzipitate tritt, als dass es Quecksilberjodid unter gleichzeitiger Sublimatbildung mit demselben erzeugt, wobei die Amidgruppe ohne auffallende Nebenerscheinung verschwindet. In der That kann man Jod in beliebigen Mengenverhältnissen mit dem Präzipitate zusammenreiben, oder in bedecktem Tiegel erhitzen ohne etwas Anderes als, besonders im letztern Falle, die Bildung von prachtvollen Krystallen rothen Jodquecksilbers zu beobachten. Anders gestaltet sich die Sache wenn das Gemenge von Jod und Präzipitat mit Weingeist übergossen wird, da dann selbst in offenen Gefässen nach einiger Zeit eine heftige Explosion eintritt, welche,

¹⁾ Vergl. Wittstein's Vierteljahresschrift Bd. 11 und 12.

wenigstens bei Anwendung von Glasgefässen, unausweichlich die Zertrümmerung der letztern im Gefolge hat, immerhin genau nur bis zu der Höhe welche das Niveau der Flüssigkeit erreichte. Es ist hierbei ganz gleichgültig ob ein fein geriebenes und inniges Gemenge beider Substanzen angewendet wird, oder ob grössere zusammengeballte Stücke des Präzipitates mit blätterigen Jodkrystallen sorglos geschichtet wurden. Dieser Vorgang wurde seither genauer beobachtet und ergab nachstehende Einzelheiten.

In einem weithalsigen Kochkölbchen von 160 CC. Inhalt wurden 2 Grm. Präzip. mit 5.04 Grm. grossblättrigem, französischen Jod (entsprechend 5 Jod-Atomen auf 2 Molekül Präzip.) durch blosses Schütteln gemengt und mit 60 grm. 80procentigem Alkohol übergossen; von der 8. Minute an fingen einzelne Gasblasen an aufzusteigen, welche sich in ungleichmässigem, langsamen Tempo folgten bis zum Eintritte der Explosion, welche in der 35. Minute stattfand. Da in anderen Fällen bei gleichen quantitativen Verhältnissen aber innigerem Gemenge eine viel raschere Gasentwicklung eintrat, welche eine wallende Bewegung der Flüssigkeit veranlasste, so hängte ich ein Thermometer bis in die Flüssigkeit ein, konnte aber bis zur Explosion nie ein Steigen desselben auch nur um 1° C. beobachten, das Thermometer blieb auch regelmässig bei der Zertrümmerung des Gefässes unbeschädigt. Im directen Sonnenlichte tritt die Explosion meist weit rascher ein, sie erfolgte manchmal schon in der 9. und 10. Minute. Wenn die Gasentwicklung so rasch vor sich geht, dass sie starkes Aufschäumen bewirkt, so kann man zuweilen die Ausscheidung krystallinischen Sublimates während der Reaction constatiren, im Uebrigen bestehen die durch die Explosion umhergeschleuderten Massen aus rothem Jodquecksilber und Jodstickstoff, welcher letzterer in stark knisternden Partikeln auf weitem Umkreise angetroffen wird. Zur Identification des Gases wurden die Experimente auch in geschlossenen, mit Gasleitungsrohr versehenen Kolben vorgenommen und das Gas aufgefangen, dasselbe erwies sich als Stickstoff; es muss zu diesem Zwecke der Kolben in eine kleine offene Holzkiste gestellt werden damit die Trümmer desselben die eudiometrische Vorrichtung nicht gefährden.

Da nun das Jod an und für sich diese Erscheinungen niemals zu Stande bringt, so mussten dieselben offenbar dem gleichzeitigen Einflusse des Alkohols zugeschrieben werden, es fragte sich dabei nur, ob dieser als einfaches Lösungsmittel fungiren, oder in eine anderweitige Wechselwirkung trete; um dies zu ermitteln, erschien es am einfachsten denselben durch andere Lösungsmittel zu ersetzen und wurden deshalb der Reihe nach Schwefelkohlenstoff, Propylalkohol, Amylalkohol, Chloroform und Glycerin angewendet, ohne dass selbst nach 24 Stunden eine Explosion eingetreten wäre.

Nimmt man, wie es bei den ersten Experimenten geschehen ist,

bloss auf Stickstoff- und Wasserstoffgehalt des Präzipitates Rücksicht, so genügen die 5 Jod-Atome zur Formulierung des Processes vollständig, selbst die Bildung von Jodquecksilber ist bei der nachgewiesenen Entwicklung von gasförmigem Stickstoff noch erklärlich, da aber die Menge des letztern je nach der Intensität des Umsatzvorganges variabel zu sein pflegt, so erschien es geboten, das Jod auch im Verhältniss von 6 Atomen entsprechend der Sättigungscapacität aller Bestandtheile, unter Berücksichtigung der gleichzeitigen Sublimatbildung, anzuwenden. Als Letzteres geschah änderte sich die Sache in Betreff der übrigen Lösungsmittel insofern, als nur bei Anwendung von Chloroform und Amylalkohol sehr starkes Knallen innerhalb der Flüssigkeit eintrat, ohne indessen jemals mit Zertrümmerung des Gefässes zu endigen. Der Aethylalkohol bildet also jedenfalls in nicht leicht erklärlicher Weise das geeignetste Vehikel für das Jod bei dieser Reaction.

Chlor. Gasförmiges Chlor wirkt ebenfalls mit höchster Energie zersetzend auf den weissen Präzip. ein. Trägt man Pulver desselben in einen mit Chlorgas gefüllten offenen Gaskolben, so erhitzt es sich nach wenigen Minuten sehr stark, geräth in wallende Bewegung und es erfolgt entweder sofort Explosion, oder, was häufiger der Fall ist, man beobachtet eine lebhafte Feuererscheinung in Form einer ziemlich lange anhaltenden grün leuchtenden Flamme. Dass in einem Kolben von 180 CC. eingefüllte Chlorgas, auf die Normalverhältnisse zurückgerechnet, wurde zu 6 Atomen angenommen und 0.67 Grm. fein geriebener Präzip. (entsprechend 1 Molekül) eingetragen. Die erwähnten Erscheinungen traten in wenigen Minuten ein, Magnesiumlicht schien keinen beschleunigenden Einfluss auszuüben. Der Rückstand entwickelt mit Kalilauge kein Ammoniak mehr, er ist völlig in Wasser löslich und besteht nur aus Sublimat. Der Stickstoff wird im Explosionsfalle, wenigstens theilweise in Chlorstickstoff übergeführt, sonst aber, wie die wallende Bewegung des Pulvers zeigt, in Gasform entwickelt.

Brom. Die Erscheinungen, welche das Brom bewirkt, sind den vorigen analog.

Es war nun von Interesse zu wissen, ob auch andere die Amidgruppe führende Metallsalze ähnliche Verhältnisse darbieten und deshalb fein geriebenes Cuprammoniumnitrat mit Jod im Verhältniss von 1 Molek. zu 7 Atomen gemischt und mit Alkohol übergossen; bald traten stärkere und schwächere Explosionen innerhalb der Flüssigkeit ein, welche indess nie zur Zertrümmerung des Gefässes führten, übereinstimmend verhielt sich das Cuprammoniumsulfat.

Die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Alkoholradicale erleiden, bei gewöhnlicher Temperatur und in offenen Gefässen wenigstens, keine Umsetzung mit dem weissen Präzipitate; auch als Chloräthyl in einer zur Verflüssigung der schwefligen Säure bestimmten

Röhre damit zusammengebracht war und bei einer Temperatur von 80° C. ein ziemlicher Druck obwaltete, war keine Einwirkung zu constatiren, während die entsprechenden Verbindungen der Säureradicalen sich durchgängig innerhalb weniger Minuten stark mit dem Präzipitate erhitzen und unter heftiger Reaction mit der Bildung des betreffenden Amides endigen. Zur Erläuterung möge, da alle analogen Verbindungen sich ähnlich verhalten, nur ein Beispiel hervorgehoben werden. Drei Gewichtstheile Präzipitat mit 1 Gewichtstheil Acetylchlorid übergossen erhitzen sich nach einigen Augenblicken so, dass Letzteres in heftiges Sieden geräth und am besten mit aufsteigendem Kühler verbunden wird. Die Reaction ist in kurzer Zeit vollendet und liefert als Endprodukte Sublimat nebst Acetamid; so ausserordentlich einfach dieselbe zu schematisiren ist, so verläuft sie doch meist nicht in der vorauszusetzenden Einfachheit. Es wird nämlich häufig beobachtet, dass die fest gewordene Masse roth gefärbt erscheint, aus derselben zieht Alkohol mit purpurrother Farbe einen Körper aus, welcher durch Wasser daraus in rothen, amorphen Flocken fällbar ist. Diese Substanz liefert bei sehr vorsichtigem Erhitzen ein weisses Sublimat, das sich als Calomel erweist, bei rascherem Steigern der Wärme dagegen ein graues; sie löst sich sehr leicht in kalter Salz- und Salpetersäure mit purpurrother Farbe, die letztere Lösung wird beim Kochen goldgelb und lässt kugelförmige Nadelaggregate krystallisiren, welche Merkuridnitrat sind, die überstehende Flüssigkeit ist chlorhaltig. Der Körper entwickelt mit bromirter Kalilauge lebhaft Stickstoff, er enthält somit wenigstens Quecksilber, Stickstoff und Chlor, seine Formel aber konnte ich nicht ermitteln, da die grösste Menge von 0,062 Grm., die mir erhältlich war, zu einer quantitativen Analyse nicht ausreichte.

Chloracetyl und Chlorbenzoyl erhitzen sich mit Cuprammoniumsulfat besonders auf Zusatz einiger Tropfen Wasser sehr stark, es tritt eine sehr heftige Reaction ein, bei welcher aber das Wasser insofern mitspielt, dass weniger die Amide entstehen als Ammoniak und die Säuren regenerirt werden. Bei der Einwirkung des Chloracetyls beobachtet man während der Reaction zuerst Ausscheidung von rothem Kupferoxydul, welches im Laufe derselben wieder verschwindet.

Bern, im September 1875.

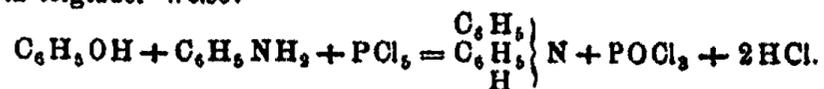
364. O. Wallach und Th. Heymer: Beitrag zur Kenntnis der phenylirten Phosphorsäuren.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 2. October.)

In einer Reihe von Arbeiten hat der Eine von uns schon darauf hingewiesen, dass das Phosphorpentachlorid nicht als ein Wasser entziehendes Mittel im gewöhnlichen Sinne angesehen werden darf. Um für diese Anschauung möglichst viele Stützen zu gewinnen und die Wirkungsweise jenes Reagens in möglichst zahlreichen Fällen kennen zu lernen, liessen wir Phosphorpentachlorid auf ein Gemenge von Phenol und Anilin einwirken.

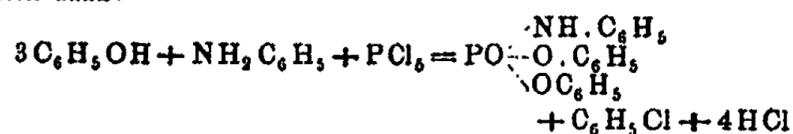
Man konnte es für möglich halten, dass PCl_5 in diesem Fall derartig wirke, dass unter Wasseraustritt Diamine entstünden, etwa in folgender Weise:



Wahrscheinlicher war es aber, dass die Reaction nicht diesen Verlauf nehmen, sondern dass gleichzeitig nebeneinander lediglich diejenigen Verbindungen entstehen würden, welche durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenol einerseits, auf Anilin andererseits gebildet werden, nämlich $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3$. Endlich war es denkbar, dass die Einwirkung des Pentachlorids sich gleichzeitig auf Phenol und Anilin erstreckte, um Phenylderivate einer

Phosphaminsäure $\text{PO} \begin{array}{l} \cdot\text{NH}_2 \\ \cdot\text{OH} \\ \cdot\text{OH} \end{array}$ hervorzurufen.

Der Versuch ergab, dass stets das Letztere stattfindet und zwar wenn man Phenol und Anilin für den Versuch verwendet, jedesmal gemäss eines Vorgangs, welchen man durch folgende Gleichung darstellen kann:



Lässt man ein Gemenge gleicher Gewichtstheile Phenol und Anilin auf die berechnete Menge Phosphorpentachlorid tropfenweis einwirken, so erhält man nach Beendigung der heftigen Reaction ein halbfestes Produkt. Wäscht man dieses mit Wasser, um das gebildete salzsaure Anilin zu entfernen, so hinterbleibt eine teigartige Masse, welche nach abwechselnd wiederholtem Durchschütteln mit Natronlauge und concentrirter Salzsäure (zur Entfernung von Phenol und Anilin) körnig und ganz fest wird. Abgepresst und mehrere Mal aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet die entstandene Substanz farb-

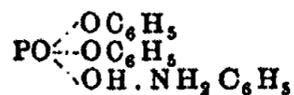
lose, durchsichtige, wohl ausgebildete sechseckige Tafeln, welche bei 127—129° schmelzen.

Die Analyse zeigte, dass die neue Verbindung, wie aus obiger Formel ersichtlich, ein Phosphanilsäurediphenyläther ist. Der Körper reagirt völlig neutral, ist unlöslich in Säuren und Alkalien, äusserst schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Destillation zerfällt er unter Abgabe von Anilin und Phenol. In welchem Verhältniss Anilin und Phenol zur Bildung desselben gemengt werden, scheint ziemlich unwesentlich zu sein, wenigstens wurde bei Anwendung der verschiedensten Mischungsverhältnisse immer derselbe Körper erhalten.

Der neutrale Phenyläther der Phosphanilsäure ist aber nicht das einzige Reactionsprodukt, welches unter den angegebenen Bedingungen entsteht. Beim Waschen des Rohproduktes mit Natronlauge geht in letztere nicht nur Phenol über, sondern eine Verbindung, welche durch Salzsäure in festem Zustand gefällt wird und die vielleicht ein saurer Aether der Phosphanilsäure ist. Die Verbindung entsteht aber nur als Nebenprodukt und wurde nicht weiter untersucht.

Bemerkenswerth ist es, dass durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Gemenge von Anilin und krystallisirtem (also nicht vollständig trockenem) Phenol andere Körper erzeugt werden als durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

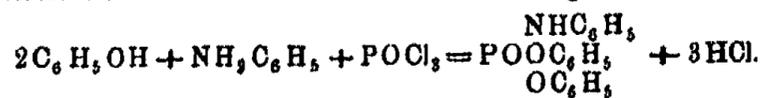
Führt man die eben beschriebene Reaction mit demselben Material, aber statt mit Phosphorpentachlorid mit Phosphoroxchlorid aus, so erhält man ein Produkt, welches sich vollständig in verdünnter Natronlauge löst. Salzsäure fällt aus demselben einen festen Körper, der aus Alkohol in weissen, gegen 160° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Dieser Körper reagirt sauer, löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, leicht in verdünnter Natronlauge. Die Analyse ergab für seine Zusammensetzung die empirische Formel: $\text{PO}_4\text{NC}_{18}\text{H}_{18}$. Diese Formel macht es wahrscheinlich, dass das entstandene Produkt das Anilinsalz der Diphenylphosphorsäure ist, also:



Diese Annahme wird noch dadurch gestützt, dass sich aus der alkalischen Lösung der Verbindung mit Aether freies Anilin ausschütteln lässt.

Der Grund, weshalb die Reaction mit Phosphoroxchlorid anders verläuft als bei Anwendung von Phosphorpentachlorid kann wohl nur darin gesucht werden, dass das Phosphorpentachlorid zunächst alles dem Phenol anhaftende Wasser unter Bildung von POCl_3 zerlegt und man also einmal eine Reaction von Phosphoroxchlorid mit ganz

trocknen, das andere Mal mit feuchten Substanzen ausführt. Der Verlauf der ersten Reaction könnte dann also auch geschrieben werden:

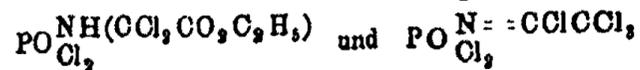


Der Verlauf der zweiten ergibt sich gleichfalls auf den ersten Blick.

Von weiteren Untersuchungen nach dieser Richtung haben wir Abstand genommen, da uns nur die Bildungsweise und typische Formel der zuerst beschriebenen Substanz, nicht aber ein Specialstudium der hier vorliegenden Körpergruppe, von der man leicht noch andere Repräsentanten darstellen könnte, Interesse zu verdienen schien.

Schliesslich mag nur noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass auch einige von den Verbindungen, welche der Eine von uns neulich durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Säureamide darstellte¹⁾ unter die Gruppe der Phosphaminsäurederivate zu rechnen sind.

So können die durch Wechselwirkung von PCl_5 auf Oxamethan und Trichloracetamid entstehenden Verbindungen



mit dem bekannten Phosphordichloramid $\text{PO} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{Cl}_2 \end{array}$ direct verglichen werden. Die Lösungen zweier Verbindungen in Wasser werden aber jedenfalls auch Säuren vom Typus der Phosphaminsäure $\text{PO} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$ enthalten.

365 O. Wallach und L. Claisen: Ueber die Oxydation einiger stickstoffhaltiger, organischer Verbindungen.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 2. October.)

In Begriff das Studium der Oxydationsprodukte zur Entscheidung der Frage nach der Constitution stickstoffhaltiger Körper zu benutzen, erschien es uns zweckmässig, zunächst bei möglichst einfachen Verbindungen dieser Art Oxydationsversuche anzustellen, zumal da sich in der Literatur nur ein sehr spärliches und zerstreutes Material vorfindet, welches über diesen Gegenstand Aufschluss giebt.

Als Oxydationsmittel brachten wir in allen Fällen Kaliumpermanganat in Anwendung.

¹⁾ Diese Ber. VIII, 304.

Aethylamin ist schon früher von Carstanjen¹⁾ oxydirt worden und zwar constatirte dieser als Oxydationsprodukt Aldehyd. Wir können diese Beobachtung vollständig bestätigen. Eine wässrige Aethylaminlösung wird schon in der Kälte von einer Lösung von Kaliumpermanganat augenblicklich angegriffen und gleichzeitig tritt ein intensiver Geruch nach Aldehyd auf, letzterer wurde, wie selbstverständlich, bei weiter gehender Einwirkung in Essigsäure verwandelt.

Das Trimethylamin ist von dem genannten Forscher (l. c.) gleichfalls schon der Oxydation unterworfen worden. Derselbe will dabei das Auftreten von „Propylaldehyd oder einer mit diesen isomeren Verbindung“ beobachtet haben und zwar hatte zu diesen Versuchen Hr. Carstanjen Trimethylamin aus Heringslake gedient. Wenn die Bildung von Propylaldehyd aus Trimethylamin durch Oxydation nach dem Stande unserer heutigen Kenntnisse von vorn herein als unmöglich bezeichnet werden darf, so liess sich doch denken, dass Carstanjen wirklich diese Verbindung unter Händen hatte, dass die Entstehung derselben dann aber nicht auf Trimethylamin, sondern auf dem Trimethylamin der Heringslake etwa beigemengtes Propylamin zurückzuführen sei.

Wir haben uns zur Prüfung dieser Annahme daher aus Heringslake dargestelltes Trimethylamin verschafft. Zur Oxydation diente nicht die freie Base, sondern salzsaures Salz, welches mit einer verdünnten wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade schwach erwärmt wurde. Das Produkt der Oxydation enthielt, neben kohlsaurem, nur Ameisensaures Salz, von einer anderen Säure war keine Spur nachweisbar. Die Reaction war also ganz so verlaufen, wie es zu erwarten stand und die Annahme, es könnte in dem Trimethylamin der Heringslake ein höheres Amin in einiger Menge enthalten sein, bleibt wenigstens für das von uns untersuchte Material vollständig ausgeschlossen.

Um es indess ganz sicher zu stellen, dass die Oxydation der tertiären Amine genau derjenigen der primären entspricht, haben wir uns ganz reines Triäthylamin aus schön krystallisirtem Tetraäthylammoniumjodid dargestellt und mit diesem die entsprechende Oxydation ausgeführt. Letztere wurde durch tropfenweises Hinzufügen einer wässrigen Lösung der freien Base zu einer Lösung von Kaliumpermanganat eingeleitet. Um die gebildete organische Säure zu isoliren, wurde nach beendeter Einwirkung von dem in reichlicher Menge ausgeschiedenen Manganperoxyd abfiltrirt, das alkalische Filtrat auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht und der Rückstand mit wenig concentrirter Salzsäure aufgenommen. Ein starkes Aufbrausen dabei

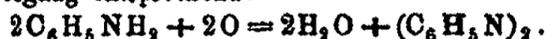
¹⁾ Journ. f. pract. Chem. 89, p. 486. — cf. auch Wanklyn und Chapman. Jahresber. d. Chem. 1866, p. 281 und 414.

zeigte die Anwesenheit von kohlensaurem Salz an. Die salzsaure Lösung wurde nun mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Abdunsten des Aethers aus der zurückbleibenden Säure in üblicher Weise das Silbersalz dargestellt, dessen Analysen das alleinige Vorhandensein von ganz reinem essigsäurem Salz zeigten.

Wenn es somit für die Amine der Fettreihe ausreichend festgestellt erscheint, dass sie bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Weise zerfallen, dass die an Stickstoff gebundenen Kohlenwasserstoffreste sich zu Aldehyden resp. Säuren von gleichem Kohlenstoffgehalt oxydiren und durch weitergehende Oxydation schliesslich eine Verbrennung derselben zu Kohlensäure stattfindet, so war noch das Verhalten eines Amine zu prüfen, in welchem Wasserstoff durch einen Kohlenwasserstoff der Benzolreihe vertreten ist. Wir haben zu diesem Zweck das Dimethylanilin gewählt.

10 Grm. Dimethylanilin wurden, mit 50 CC. Wasser versetzt, in einen geräumigen Kolben gebracht und dazu eine Lösung von 40 Grm. MnO_4K in 700 CC. Wasser durch einen Scheidetrichter langsam zufließen gelassen. Die Reaction vollendet sich leicht und schnell; jeder Tropfen der Chamäleonlösung wird momentan entfärbt; bei rascherem Zusatz des Oxydationsmittels erwärmt sich die Masse nicht unbeträchtlich. Nachdem die Operation beendet war, wurde filtrirt und das bräunlich-grün gefärbte, alkalische Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft, wodurch man den grössten Theil des noch unveränderten Methylanilins entfernt. Nach dem Eindampfen hinterbleibt eine braune, gefärbte Materie, aus der wir zunächst mit Aetheralkohol den grössten Theil der färbenden Substanzen auszogen. Die nun zurückbleibende Salzmasse ward mit concentrirter Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt, wobei sich die Anwesenheit von kohlensauren Salzen durch lebhaftes Aufbräusen bemerklich machte. Nachdem die überschüssig zugesetzte Salzsäure vorsichtig verjagt war, wurde der starke Rückstand mit warmem Aether ausgezogen. Nach der Verdunstung des Aethers blieb eine schöne krystallisirende Säure zurück, die sich durch alle ihre Reactionen als Oxalsäure zu erkennen gab. Es war demnach der Methylrest im Dimethylanilin durch Oxydation in Kohlensäure, der Phenylrest in Oxalsäure verwandelt worden.

Um das Letztere sicher zu constatiren, haben wir Anilin selbst oxydirt. Hierüber liegen schon Angaben von Glaser¹⁾ vor. Bei sehr vorsichtiger Oxydation erhielt derselbe aus Anilin Azobenzol, folgenden Vorgang entsprechend:



Als wir indess bei der Oxydation des Anilins ein Verfahren ein-

¹⁾ Ann. d. Chem u. Pharm. 142, 264.

schlagen, welches dem für das Methylanilin eingehaltenen und eben beschriebenen genau entsprach, erhielten wir als Hauptprodukte Kohlensäure und eine reichliche Menge Oxalsäure.

Die Bildung von Oxalsäure bei der Oxydation aromatischer Substanzen hat nichts Auffallendes und ist schon früher wiederholt beobachtet worden, z. B. von Tollens¹⁾ bei der Oxydation des Phenols. Besonders hervorheben möchten wir aber die Leichtigkeit, mit welcher die Oxydation hier in diesem Sinne verläuft, und welche gewiss auch als Zeugnis dafür dienen kann, dass je zwei Kohlenstoffatome im Benzolkern in besonders naher Beziehung zu einander stehen.

Bemerkenswerth ist noch bei der Oxydation des Anilins in der von uns eingehaltenen Weise das Auftreten eines intensiven Geruchs nach Pseudonitril. Dieser wird namentlich heftig, wenn man festes Kaliumpermanganat in Anilin direct einträgt. In diesem Fall ist die Reaction explosionsartig und steigert sich leicht bis zur Entzündung des Anilins.

Aus den vorstehenden Versuchen, welche gelegentlich auf einige complicirten Verbindungen ausgedehnt werden sollen, ergibt sich, dass die gewöhnlichen Amine bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat unter Herausgehen des Stickstoffs in einfacher Weise zerfallen, und dass also die Constitution eines substituirtten Ammoniaks in sehr vielen Fällen unschwer durch ein einfaches und sehr schnell verlaufendes Oxydationsverfahren festgestellt werden kann. So muss z. B. Butylamin, Buttersäure, Methylpropylamin, Propionsäure und Ameisensäure (oder Kohlensäure), Diäthylamin, Essigsäure dabei liefern u. s. f.; nur ist eine zu energische Einwirkung des Kaliumpermanganats zu verhüten, weil sonst leicht eine zu weit gehende Oxydation bewirkt wird.

Schliesslich sei noch kurz bemerkt, dass wir auch den Verlauf der Oxydation bei einem gewöhnlichen Nitril und zwar bei dem Acetonitril studirt haben. Wie sich voraussehen liess, erhielten wir in diesem Fall als Endprodukt nur Essigsäure neben etwas Kohlensäure. Auch hier findet also die Oxydation unter gleichzeitiger Elimination des Stickstoffs statt.

366. J. Osipoff: Ueber Amylalkohole aus Amylen und Schwefelsäure.

(Eingegangen am 2. October.)

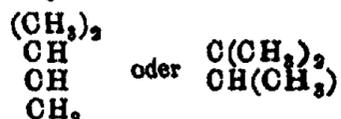
Schon vor längerer Zeit gelang es Berthelot²⁾, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylen eine Aetherschwefelsäure

¹⁾ Zeitsch. f. Chem. 1868, 716.

²⁾ Compt. rend. LVI, 701.

zu bekommen, die er, zum Unterschied von der Amylschwefelsäure, „acide amyleno-sulfurique“ nannte. Noch in demselben Jahre wurde der Versuch von Bauer¹⁾ wiederholt, der aber die acide amyleno-sulfurique nicht erhielt, sondern nur Polymere von Amylen, besonders Diamylen und Triamylen, bekam. Die Untersuchung von Bauer wurde später von Erlenmeyer²⁾ bestätigt und es schien somit festgestellt zu sein, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylen polymere Verbindungen des Letzteren sich immer bilden, bis es Flavitsky³⁾ gelang bei Einwirkung von Schwefelsäure auf gasförmiges Amylen in dem Absorptionsapparate von Butleroff⁴⁾ einen Amylalkohol von einem Siedepunkte zwischen 97°—110° zu erhalten. Anfangs hielt er denselben für secundär und identisch mit dem von Wurtz⁵⁾ und Kolbe⁶⁾ erhaltenen, betrachtet ihn aber jetzt wie es scheint als tertiär oder als Dimethyläthylcarbinol.

Wie bekannt bekam Butleroff⁷⁾ durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Isobutylen das Trimethylcarbinol und da jedenfalls eine augenscheinliche Analogie zwischen den chemischen Strukturformeln von Isobutylen $C \begin{cases} (CH_3)_2 \\ CH_2 \end{cases}$ und von Amylen, mag man nun die Formel



annehmen, vorliegt, so lag die Vermuthung nahe, es könne aus dem Amylen bei der Einwirkung von Schwefelsäure ein tertiärer Alkohol entstehen, dessen Bildung aber ohne Zweifel von mehreren Umständen abhängig sein müsste. A priori könnte wohl als erste und vielleicht als wichtigste Bedingung angenommen werden, dass die Bildung eines solchen Alkohols nur bei einer niedrigen Temperatur vor sich gehen kann. Meine Versuche, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf flüssiges Amylen so einen Körper zu erhalten, haben wir auch wirklich einen Amylalkohol geliefert. Diese Versuche wurden in folgender Art ausgeführt. In einen Kolben, in welchem sich Schwefelsäure von dem spec. Gew. 1.67 bei 20° C (Mischung von 2 Vol. engl. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser) befand und der in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz gestellt war, wurde allmählig und tropfenweise Amylen eingegossen. Nachdem 2—3 Tropfen heruntergefallen waren, wurde der Kolben jedesmal heftig geschüttelt. Das

¹⁾ Zeitschr. f. Chemie 1861, S. 645.

²⁾ Zeitschr. f. Chemie 1865, S. 862.

³⁾ Journal der russischen chem. Gesellschaft IV, 286.

⁴⁾ Journ. d. russisch. chem. Ges. II, 106.

⁵⁾ Compt. rend. LVIII, 971.

⁶⁾ Annalen der Chemie u. Pharm. 182, 102.

⁷⁾ Journ. der russisch. chem. Ges. III, 154.

von mir angewandte Amylen war aus den Fabriken von Schuchardt und Marquart. Dasselbe wurde vor dem Gebrauch entwässert, fractionirt und die Portion zwischen $32^{\circ}.5-40^{\circ}$ angefangen und angewandt. Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylen geht unter den gesagten Bedingungen leicht vor. Ein Theil des Amylens löst sich in der Schwefelsäure auf, während ein anderer Theil auf der Oberfläche der Säure schwimmen bleibt. Die obere Schicht wurde mittelst eines Scheidetrichters abgeschieden und die Säure, die nunmehr einen angenehmen Geruch hatte, mit ihrem gleichen Volum Wasser versetzt. Sie nahm dabei nach einiger Zeit eine hübsche violette Färbung an, welche beim Neutralisiren der Flüssigkeit mit einem Alkali verschwand und beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit sich nicht wieder hervorrufen liess. Kurz, die ganze Erscheinung hatte vollkommen Aehnlichkeit mit der von Butleroff beobachteten bei der Bereitung von Trimethylcarbinol aus Isobutylen und Schwefelsäure¹⁾.

Die obere Schicht zeigte sich bei der Untersuchung als aus Amylwasserstoff, unveränderten Amylen und einer sehr kleinen Menge Diamylen bestehend, welche letztere zwischen $155^{\circ}-170^{\circ}$ überging.

Die untere, mit Wasser versetzte Flüssigkeit gab bei der Destillation ein wasserhelles Destillat, auf dessen Oberfläche eine unbedeutende Menge fette Tropfen schwammen. Das Destillationsprodukt hatte einen aromatischen Geruch. Es wurde demselben geschmolzene Pottasche zugegeben, wobei sich stets eine grössere oder kleinere Menge einer örlartigen Flüssigkeit abschied. Diese Flüssigkeit von aromatischem Geruch und gelber Farbe wurde von der Pottaschlösung getrennt, mit geschmolzener Pottasche stehen gelassen und zuletzt mehrere Tage mit wasserfreiem Baryt in Berührung gebracht. Bei der Destillation zeigte sie den Siedepunkt $96^{\circ}-97^{\circ}$ (ohne Correction) und bei der Dampfdichtebestimmung wurde die Zahl 2.96 gefunden, oder beinahe genau die theoretische Dampfdichte des Amylalkohols. Die Elementaranalyse gab als Resultat:

Versuch.	Theorie.
C—68.70—69.00	68.18
H—12.14—12.11	13.63

Die von mir erhaltene Verbindung ist also ohne Zweifel ein Amylalkohol, und da der Siedepunkt dem des von Popoff²⁾ und Jermoloff³⁾ erhaltenen tertiären Amylalkohols ($98^{\circ}.5-102^{\circ}$) sehr nahe kommt, so ist wohl anzunehmen, dass die Beiden identisch seien, um so mehr, da der Geruch des von mir gewonnenen

¹⁾ Zeitschr. f. Chemie N. F. III, 365.

²⁾ Annalen der Chemie und Pharm. CXLV, 298.

³⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. III, 131.

Alkohols ganz verschieden von dem des aus jodwasserstoffsäurem Amylen und feuchtem Silberoxyd nach der Methode von Wurtz hergestellten Amylalkohols ist. Der von mir erhaltene Alkohol ist in reinem Zustande eine wasserhelle Flüssigkeit mit zum Theil kampherartigem, zum Theil dem Bittermandelöl ähnlichem Geruch. Das Jodür dieses Alkohols wurde durch Einwirkung von HJ auf denselben bereitet. Auch der Siedepunkt des Jodürs zeigte sich niedriger als der Siedepunkt des jodwasserstoffsäuren Amylens (125°). Eine genaue Bestimmung dieses letzten Siedepunktes liess sich wegen Mangel an Material mit hinreichender Genauigkeit nicht ausführen. Die übrigen Eigenschaften des Jodürs, wie z. B. Verhalten gegen Licht u. s. w. scheinen auch denen sehr nahe zu kommen, die von Jermoloff für das Jodür des Dimethyläthylcarbinols angegeben werden. Es sprechen also mehrere Umstände für die Identität meines Alkohols mit dem Dimethyläthylcarbinol von Popoff und Jermoloff. Um die Frage von der chemischen Structur meines Alkohols zu lösen, wurde die Meyer'sche Nitrosäurefarbenreaction versucht. Diese gab aber kein entscheidendes Resultat, und eine Lösung der Frage durch die so oft und mit so vielem Erfolg angewandten Oxydation des Alkohols war nicht zu erwarten, weil sowohl Methylisopropylcarbinol wie auch Dimethyläthylcarbinol bei der Oxydation Essigsäure und Kohlensäure liefern müssen. Ich habe also um die Frage zu lösen meine Zuflucht zu der Erstarrungstemperatur genommen. Nach den Angaben von Jermoloff erstarrt das Dimethyläthylcarbinol bei dem Abkühlen auf -30° während der von Wurtz und Kolbe erhaltene Alkohol nur syrupartig wird. Der nach den Angaben von Wurtz und Kolbe bereitete, vollkommen reine Alkohol, von dessen Reinheit ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugt hatte, zeigte in der That in einer Kältemischung keine Spur von Krystallisation, während der von mir erhaltene Alkohol in derselben Kältemischung schon bei -21° zum grössten Theil und zwar in schönen, nadelförmigen Krystallen erstarrte und bei -30° vollkommen fest war.

Flavitsky hat aber, wie bekannt, eine schwächere Säure angewandt und dabei einen Amylalkohol bekommen, dessen Siedepunkt (102° — 104°) mit dem des Amylanhydrates (102° — 105°) genau zusammenfällt. In Folge davon konnte ich behaupten, es habe die Concentration der Säure Einfluss auf die chemische Natur des sich bildenden Produktes. Um solches zu erfahren, wurden 2 Gewichtstheile englischer Schwefelsäure mit 1 Gewichtstheil Wasser versetzt. Die Mischung zeigte das spec. Gew. 1.545 bei 20° C. Die Mischung liess ich wie in dem obenbeschriebenen Falle genau in derselben Art auf Amylen einwirken und das Produkt wurde genau ebenso abgeschieden und gereinigt. Es zeigte sich aber bei dem Versetzen des Reactionsproduktes mit Wasser keine Färbung, und bei der Destillation

des gereinigten und wasserfreien erhaltenen Alkohols ging die ganze Portion zwischen 102° — 105° über. Der in diesem Falle erhaltene Alkohol ist entschieden identisch mit dem Amylenhydrat von Wurtz und Kolbe. Nicht nur der Siedepunkt und der Geruch, sondern auch seine Unfähigkeit zu krystallisiren bei -30° , wie auch der Siedepunkt (125° — 127°) und die physischen Eigenschaften seines Jodürs zeigen darauf hin.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylen können sich also Dimethyläthylcarbinol und Methylisopropylcarbinol bilden und ihre Bildung ist wahrscheinlich durch die Concentration der Säure bedingt.

Charkow, Universitätslaboratorium den 6./18. Juni 1875.

367. A. Eltekoff: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 2. October.)

In der vierten Versammlung der russischen Naturforscher in Kazan hatte ich angezeigt, dass das Bromisobutyl beim Erhitzen auf 230 — 240° in das Bromanhydrid des Trimethylcarbinols übergeführt wird und dass Amylbromid unter denselben Bedingungen bromwasserstoffsäures Amylen giebt. Ich hatte dabei auch zugleich die Gelegenheit auszusprechen, dass durch die Zersetzung der Verbindung in Bromwasserstoff und Amylen und die Wiederverbindung der entstandenen Zersetzungsprodukte diese Verwandlung bedingt sei, wobei aber die Reaction nicht augenblicklich, sondern langsam und während des Erhitzens, d. h. durch Dissociation und Association, vor sich geht. In welcher Art ich diese Arbeit verfolgen wollte, um die Temperatur, bei der die Zersetzung des Bromisobutyls anfängt, und die Temperatur, bei welcher die Umwandlung vor sich geht, genau zu bestimmen, habe ich dabei erklärt. Das Zusammenfallen dieser beiden Temperaturen musste ich als einen Beweis der Richtigkeit meiner Ansichten über den Process der Umwandlung ansehen.

Die Versuche die Verwandlungstemperatur des Bromisobutyls zu bestimmen wurden in der Art ausgeführt, dass die Röhren mit dem Bromid auf bestimmte Temperaturen erwärmt wurden, wobei die Erwärmung in Dämpfen von benzoësaurem Aethyläther (213°), benzoësaurem Butyläther (gegen 230°) und benzoësaurem Amyläther (gegen 250°) vorgenommen wurde. Es zeigte sich dabei, dass die Zersetzungstemperatur zwischen 213 — 230° liegt, dass die Umwandlung des Bromids nie vollständig ist, wie lange man dasselbe auch erhitzt, und dass diese Zersetzung bei einer bestimmten Grenze aufhört. Diese Grenze habe ich gefunden, indem ich das Bromid nach dem Erhitzen mit

circa 5 Volumen Wasser in eine Glasröhre einschmolz und die Röhre auf 100° einige Zeit erhitzte. Das Volum des unzersetzten Bromids diente dabei als Anzeiger der Zersetzung. Die letztere wurde als unabhängig von der Temperatur erkannt: bei allen von mir angewandten Temperaturen erhielt ich ungefähr $\frac{1}{2}$ des angewandten Volumens von unverändertem Bromid zurück. Obgleich die Temperatur keinen Einfluss auf die Grenze der Umwandlung zeigt, übt sie entschieden auf die Schnelligkeit der Reaction ein. So fand ich, dass bei einer Temperatur von 250° (Dampf von benzoesäurem Amyläther) die Umwandlung in $\frac{1}{2}$ —1 Stunde vollbracht wird, und da bei dieser Temperatur das Bromid des Trimethylcarbinols dampfförmig wird, so vermindert sich, wie gross auch der Druck sein mag, das Volum des Isobutylbromids allmählig, und nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde ist gewöhnlich die ganze Flüssigkeit dampfförmig geworden, wenn auch der freie Raum in der Röhre klein ist.

Um die Anfangstemperatur der Dissociation des Isobutylbromids bestimmen zu können, habe ich verschiedene Bestimmungen der Dampfdichte dieses Körpers bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Die Dampfdichtebestimmungen wurden nach der Methode von Dumas und in folgender Art vorgenommen. Der Ballon wurde ausgezogen zu einer feinen Capillarrohrspitze, mit der Flüssigkeit im Oelbade auf eine etwas niedrigere Temperatur als die gewünschte erwärmt und zugeschmolzen. Jetzt wurde stärker erwärmt, das Oel möglichst schnell auf die gewünschte Temperatur gebracht und diese Temperatur mittelst eines Regulators so lange constant gehalten, bis man voraussetzen konnte, dass der Dampf des Ballons die Temperatur des Bades erreicht hatte. Die Capillarrohrspitze wurde jetzt mit einem Löthrohr aufgeschmolzen und, nachdem etwas Dampf aus dem Ballon ausgetreten war, wieder zugeschmolzen. In der Art gelang es mir zu beweisen, dass die Temperatur, bei der die Dampfdichte des Isobutylbromids aufhört normal zu sein, d. h. bei der die Dissociation anfängt, ebenso wie die Temperatur, bei der die Umwandlung des Isobutylbromids in das Bromanhydrid des Trimethylcarbinols vor sich geht, zwischen 213 — 230° liegt. Die beiden Temperaturen fallen aller Wahrscheinlichkeit nach zusammen.

Wenn aber die Umwandlung des Isobutylbromids durch Dissociation und Association wirklich bedingt ist, so konnte man, besonders da die Dissociation bis jetzt nur bei Gasen und Dämpfen beobachtet wurde, mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Schnelligkeit der Umwandlung von dem freien, mit Flüssigkeit nicht erfüllten Raume in der Röhre, abhängig sei. Es gelang mir die Wahrheit dieser Hypothese zu beweisen, indem ich gleiche Mengen von Isoamylbromid in Röhren von demselben Durchmesser, aber ungleicher Länge einschmolz und erhitzte. (In dem einen Rohre nahm die Flüssigkeit

ungefähr $\frac{1}{2}$ des ganzen Volums ein, das andere Rohr war fast vollkommen ausgefüllt.) Es zeigte sich dabei, dass die Geschwindigkeit, mit der die Umwandlung vor sich geht, von dem über der Flüssigkeit befindlichen freien Raum abhängig ist. Die Umwandlung geht also hauptsächlich in dem Dampf vor.

In Folge dieser Versuche habe ich in der Sitzung der naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Charkow ausgesprochen ¹⁾, dass die Umwandlung des Isobutylbromids durch Zerfallen der Verbindung in Butylen und Bromwasserstoff und deren Wiederverbindung hervorgebracht wird und dass die Zersetzung, sowie auch die Wiedervereinigung während des Erhitzens vor sich geht. Es geht hierbei also ein Process der Dissociation und Association gleichzeitig vor und dasselbe findet wahrscheinlich auch bei den Gasen statt, d. h. die Dissociation geht gleichzeitig mit der Association vor, welche letztere aber deshalb nicht zu erkennen ist, weil sich bei derselben die anfängliche Verbindung wieder bildet.

Ich habe diese vorläufige Mittheilung machen wollen, um mir das Recht zu sichern, diese von mir entdeckte Reaction weiter zu verfolgen.

Charkow, Universitätslaboratorium 29./31. August 1875.

368. Herm. W. Vogel: Ueber die Absorptionsspectra verschiedener Farbstoffe, sowie über Anwendung derselben zur Entdeckung von Verfälschungen.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Verschiedene neuere Publikationen über die Erkennung gewisser Verfälschungen von Getränken durch färbende Stoffe beschreiben mancherlei chemische Reactionen, durch welche man gewisse Farbstoffe und ihre Surrogate nachweisen kann. Diese chemischen Reactionen führen jedoch in solchen Fällen selten zum Ziel, wo man es nicht mit einem, sondern mit mehreren färbenden Stoffen zu thun hat.

Hier kommen Unsicherheiten vor, die den Werth mancher Reagentien illusorisch machen, namentlich gilt dieses in Bezug auf die künstlichen Färbungen des Weines ²⁾. Demgegenüber dürfte es wohl nicht ungerechtfertigt sein, wiederum auf die Wichtigkeit des schon

¹⁾ Vergl. Verhandlungen d. naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Charkow 1874.

²⁾ Beim Weinbauer-Congress in Colmar (September d. J.) wurde mehrfach behauptet, dass die Chemie bis jetzt kein Mittel biete, gefälschten Wein von echtem zu unterscheiden, wenn die Fälschung nicht gerade eine sehr plumpe sei. Ein Redner versicherte, es gebe 462 Stoffe, deren sich die Weinfälscher bedienen. Am meisten gefälschte Weine weist Norddeutschland auf.

mehrfach von Sorby, Phipson u. A. zu solchen Untersuchungen vorgeschlagenen Spectroskopes hinzuweisen, ein Instrument, das mit Hilfe weniger Reagentien unter Umständen so entschieden Resultate giebt, dass alle andern Erkennungsmittel dagegen zurückstehen müssen. Der Grund, dass die spectroskopische Prüfungsmethode nicht allgemeinen Anklang gefunden hat, mag darin liegen, dass durch Sorby's Publicationen der Irrthum entstanden sein mag, man bedürfe dazu eines Mikrospectroskops oder sonst eines kostspieligen complicirten Instruments. Solches ist in der That aber nicht nöthig. Zu den Untersuchungen reicht ein gewöhnliches Taschenspectroskop¹⁾ vollständig aus und genügen einige Reagensgläser oder Fläschchen und sehr einfache Reagentien. Selbstverständlich lässt sich dazu auch ein gewöhnlicher Spectralapparat benutzen.

Sieht man damit auf den blauen Himmel, so sieht man das Spectrum von Orange bei der Linie *C* bis Indigoblau, d. h. etwas über die Linie *G* hinaus. Das Absorbtionspectrum einer Flüssigkeit erkennt man am bequemsten, wenn man dieselbe auf weisse flache, viereckige, etwa 1 Centm. dicke Fläschchen füllt und diese vor dem Spalt setzt. Die kostspieligeren „Absorbtionskästen“ sind für diese Zwecke nicht nöthig und sogar weniger praktisch.

Es ist bekannt, dass die Absorbtionspectra verschiedener, sonst sehr ähnlich gefärbter Körper oft sehr verschieden sind, dass aber auch im Gegentheil viele chemisch ganz verschiedenartige Körper ein sehr ähnliches Absorbtionspectrum zeigen, z. B. Eisenchlorid und alkoholische Jodlösung. Diese Thatsachen sind aber kein Einwand gegen die Absorbtionspectralanalyse. Es verhält sich hiermit ähnlich, wie mit der Polarisationsanalyse; diese ist keineswegs auf alle Körper anwendbar, sondern nur auf diejenigen, welche die Polarisations-ebene drehen, für diese aber ist sie ganz unschätzbar.

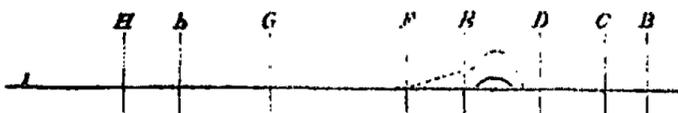
Die Absorbtionspectralanalyse setzt selbstverständlich die Kenntniss der Absorbtionspectren der verschiedenen Stoffe voraus. Eine ziemliche Zahl derselben ist durch die bisherigen Untersuchungen bekannt, dennoch bleiben noch genug zu bestimmen übrig. Ein Uebelstand, der der Verbreitung der Spectralkunde erheblich in den Weg tritt, ist die ungenügende Zeichnung und Beschreibung der Absorbtionspectren. Auf gewöhnlichem Wege gefertigte Zeichnungen werden fast immer durch den Lithographen oder Holzschneider ungenau wiedergegeben und noch mehr durch den Farbendruck verunstaltet.

¹⁾ Ich bediene mich eines solchen von Schmidt & Haensch in Berlin (der Preis ist 12 Thlr.); dasselbe spanne ich in einen Retortenhalter, so dass es horizontal und der Spalt senkrecht steht, und richte es direct auf den Himmel oder reflectire Himmelslicht mit Hilfe eines Spiegels auf den Spalt; diesen stelle ich so eng, dass die Hauptlinien *C D E F G* und einige zwischen liegende Nebenlinien deutlich hervortreten, sie dienen zur Orientirung.

Selten trifft man daher eine richtige Zeichnung eines complicirten Absorbtionsspectrums¹⁾.

Um diesem Uebelstande aus dem Wege zu gehen, bediene ich mich zur Darstellung der Spectren der graphischen Methode, welche ich bereits bei Darstellung meiner photographischen Spectren angewendet habe. (Diese Berichte, Jahrg. 7, S. 459). Auf einer Horizontallinie als Abcisse, die durch die Fraunhofer'schen Hauptlinien abgetheilt ist, wird die Absorbtion, welche irgend ein Stoff giebt, durch eine Curve ausgedrückt, die um so höher steigt, je intensiver die Absorbtion ist.

Figur 1.



So giebt Rosauilin bei geeigneter Verdünnung bekanntlich einen dunkeln Absorbtionsstreif im Grün, der nach *D* im Gelb hin plötzlich in Hell übergeht, nach der Linie *E* im Grün rasch, dann nach *F* hin allmählig abnimmt, solches ist approximativ durch die punktirte Curve in Fig. 1. deutlich ausgedrückt. Bei stärkerer Verdünnung sieht man nur einen schmalen Streif zwischen *E* und *D*, der in Fig. 1. durch eine kurz angezogene Curve angedeutet ist.

Die Sache ist so leicht verständlich, dass eine nähere Auseinandersetzung kaum nöthig ist, und so leicht ausführbar, dass auch der des Zeichnens Unkundige ein verständliches Absorbtionsspectrum darstellen kann²⁾. Eine genauere Angabe der Lage der Absorbtionsstreifen ist für die Praxis insofern unnöthig, als schon eine geringe Concentrationsänderung oder eine Veränderung des Brechungsindex der Lösung ihre Grenzen verrückt.

Die Absorbtionsstreifen der wichtigsten Farbstoffe, welche für die Absorbtionsspectralanalyse in Betracht kommen, liegen zwischen *C* und *F*, die jenseits *C* liegenden erfordern zu ihrer Erkennung Sonnenlicht, das nicht immer zur Disposition ist und daher hier, wo es sich um praktische Proben handelt, ausser Frage gelassen worden ist.

Angeregt durch Fachmänner, habe ich mich zunächst mit den Farbstoffen beschäftigt, welche zur Verfälschung des Weins dienen und von denen bisher nur einzelne spectroscopisch untersucht sind³⁾.

Hier kam es vorerst darauf an, die Spectralreaction des reinen

¹⁾ Auch die Flammenspectra in den meisten Tafeln der Lehrbücher über Chemie sind höchst ungenau, öfters geradezu falsch.

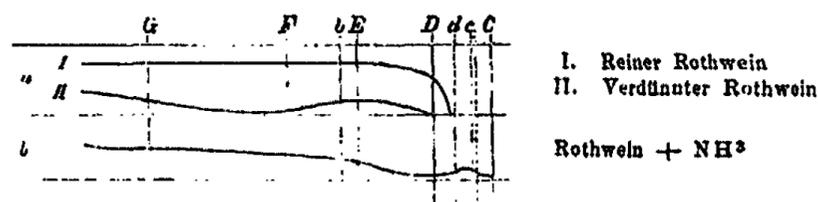
²⁾ Eine noch rationellere, aber für praktische Zwecke zu weit gehende Darstellungsweise verdanken wir J. Müller (Pogg. Ann. 72, p. 76).

³⁾ Sorby hat die Verfälschungen durch Campecheholz, Fernambuk, Rathana wurzel und Scharlachbeere geprüft (Chemical. News Bd. 20), Phipson die durch Malven, Romüi die mit Fuchsin. (Zeitschrift f. analyt. Ch. IX, 121.)

Rothweins zu untersuchen. Sorby hat zu dem Zweck den Farbstoff des Rothweins selbst und den Farbstoff frischer Beeren zu isoliren versucht. (Quaterl. J. of microsc. Sc. 1869, p. 358. Dingler 198, p. 248.) In der Praxis hat man es jedoch nicht mit dem isolirten Farbstoff, sondern mit der Mischung desselben mit Wasser, Weingeist, Weinsäure als Wein zu thun, und ich hielt es daher für zweckmäßiger, die Reaction der reinen Weine selbst spectroscopisch festzustellen. Die Beschaffung völlig reinen Rothweins war schwieriger, als es den Anschein hatte. Durch Hilfe befreundeter Weinändler erhielt ich einen völlig reinen Assmannshäuser, einen Burgunder Nuit, einen Cote d'or und einen Bordeaux. Obgleich alle drei in Intensität der Farbe und Alter sehr verschieden, zeigten sie doch übereinstimmend folgende Spectralreactionen:

Reiner concentrirter Wein löscht das ganze Spectrum aus bis auf Orange (Fig. 2 a I). Verdünnter Wein löscht Dunkelblau fast ganz aus, lässt Hellblau leicht durch, absorbirt aber Grün und Gelbgrün stärker. Die Absorption nimmt nach *D* hin wieder ab (Fig. 2 a II). Das Roth geht unverändert durch. Mit Weinsäure oder Essigsäure versetzt, dunkeln diese reinen Weine nur unbedeutend.

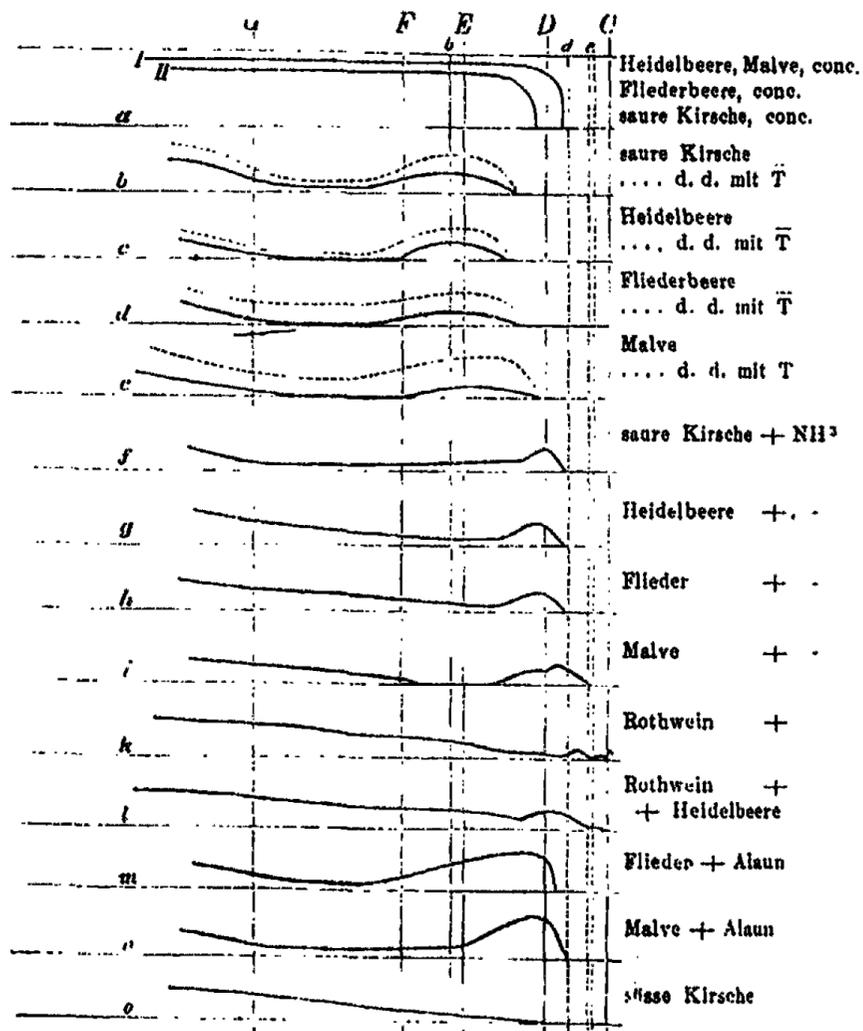
Figur 2.



Mit Ammoniak versetzt, ändert sich die Farbe der Weine in Dunkelgraugrün, und werden sie zugleich erheblich undurchsichtiger, man muss daher stärker verdünnen, um das Absorptionsspectrum deutlicher zu beobachten. Dieses ist jetzt ein total anderes: Indigo- und Blau werden stark verschluckt, gegen Grün sinkt die Absorption und ist im Gelb und Orange am Geringsten (Fig. 2 b). Im Orange zeigt sich zwischen den leicht erkennbaren Linien, die ich zur Orientirung mit kleinen Buchstaben *c* u. *d* bezeichnen will, ein schwacher Absorptionsstreif. Im Lampenlicht treten diese Erscheinungen viel weniger charakteristisch hervor, daher bediene ich mich bei meinen Reactionen stets des Tageslichtes. Der Absorptionsstreif des alkalischen Weins ist bei Lampenlicht kaum wahrnehmbar. Anders sind nun die Spectralreactionen der Farbstoffe, welche zum Färben der Weine dienen. In erster Linie verwendet man hierzu Kirschsafft, Heidelbeersafft, zuweilen Fliedersafft, und in Frankreich den Extract der braunen Malvenblüthen.

Die Färbung, welche diese, zwar der Gesundheit aber nicht dem Geschmack der Weine unschädlichen Stoffe erzeugen, sind in der That äusserst weinähnlich, und das blosse Auge dürfte nur schwer einen charakteristischen Unterschied wahrnehmen. Auch die Spectralreaction der reinen Säfte giebt keinen sehr erheblichen Unterschied. Ich untersuchte Kirschsafft und Heidelbeersafft nach dem Ausdrücken mit Wasser und Filtriren, Fliederbeeren und Malvenblüthen in alkoholischem Extract nach der Verdünnung mit Wasser. Alle diese Säfte lassen in concentrirter Form in Schichten von 1 Centm. Dicke nur das weniger brechbare Orange des Spectrums durch (Fig. 3 a I). Durch Verdünnen wird die Absorbtion schwächer, es erscheint die D-Linie, das Gelb (Fig. 3 a II), dann das Hellblau und bei weiterem

Figur 3.



Verdünnen erkennt man nur eine allmählig nach *G* im Indigo und *E* im Grün hinansteigende und nach *D* roth abnehmende Verdunkelung (siehe die ausgezogenen Linien Fig. 3 b—e). Verdünnt man Kirschsaft, Heidelbeer- und Fliedersaft, reinen Rothwein und Malve in 5 Gläsern mit Wasser, so dass sie ungefähr gleiche Farbenintensität zeigen, so erscheint Wein etwas gelblicher als saurer Kirschsaft, dieser etwas gelblicher als Heidelbeersaft, dieser etwas gelblicher als Fliedersaft und Malve. Ihre Spectra stimmen aber sehr nahe überein, wie die ausgezogenen Linien Fig. 3 b—e ergeben und Fig. 2a. II.

Deutlichere Unterschiede treten aber hervor, wenn man die Proben, welche so weit verdünnt sind, dass sie noch Blau zwischen *F* und *G* durchlassen, auf 2 CC. mit 1 Tropfen Weinsäure 1 : 10 versetzt.

Fliederbeersaft wird dadurch intensiv rothgelb und sein Absorptionsvermögen wird enorm gesteigert (siehe die punktirte Linie in Fig. 3 d), so dass er jetzt Blau und Grün und einen Theil des Gelb bis nahe *D* vollständig auslöscht. Bei stärkerer Verdünnung lässt er wieder Blau hindurch.

Sehr ähnlich verhält sich Malvenblüthe, sie wird durch Weinsäure intensiv weinroth (nicht gelbroth wie Flieder) und absorbiert dann bei hinreichender Concentration das ganze Spectrum bis nahe *D* (siehe die punktirte Linie in Fig. 3 e). Von zwei Proben verdünnten Fliedersafts und Malvenblüthe, beide von gleicher Intensität, dunkelt bei Zusatz je eines Tropfens Weinsäure Malvenblüthe bei weitem intensiver als Flieder, und die Absorption erstreckt sich bei Malve weiter nach *D*.

Heidelbeersaft und saurer Kirschsaft verdunkeln mit *T* ihre Farbe nur mässig, ohne deren Nuance zu ändern, die Absorption in Grün und Dunkelblau wird dadurch stärker, aber bei weitem nicht in dem Grade, als beim Fliedersaft und Malve. Die punktirten Linien in Fig. 3 a—e drücken das Absorptionsspectrum der mit Weinsäure versetzten Säfte aus. Färbt man einen Weisswein mit den gedachten Säften und setzt dann *T* hinzu, so ist die Verdunkelung nicht so intensiv als bei reinen Säften, weil im Wein schon *T* enthalten ist.

Reine Weine dunkeln ihre Farbe durch Zusatz von Weinsäure nur ganz unbedeutend. Ich fand solche leise Verdunkelung allein beim Assmannshäuser, dagegen nicht beim Macon und Nuit. Ein Wein, dessen Farbe durch Zusatz von *T* dunkelt, erregt Verdacht, dass eine künstliche Färbung vorliegt, obgleich kein zuverlässiges Resultat gewonnen ist.

Charakteristisch aber und von der Weinreaction abweichend ist das Verhalten gedachter Säfte zu Ammoniak. Ein Tropfen Ammoniak zu etwa 2 CC. derselben gesetzt, färbt diese zunächst dunkler, so dass

man sie mehr verdünnen muss, um das Absorptionsspectrum zu sehen, dann ändert Ammoniak gänzlich die Farbe und das Absorptionsspectrum. Kirschsafft wird dadurch graugrün wie Wein, Heidelbeersafft anfangs rein blau, später grau, Fliederbeersafft olivengrün und Malventinctur schön grün wie Grass oder Chlorophylllösung eine Färbung, die nicht lange von Bestand ist. Die Färbung der drei ersten ist der Färbung des Weins mit Ammoniak ziemlich ähnlich. Im Spectroskop offenbart sich aber sofort ein Unterschied, indem die sämmtlichen hier genannten Säfte mit Ammoniak einen Absorbtionsstreif auf der *D*-Linie geben, der nach beiden Seiten sanft verläuft, während Wein nur eine sehr schwache Absorbition in der Mitte zwischen *D* und *C* zeigt (s. Fig. 3 *d—k*)¹⁾.

Weisswein mit den genannten Farbstoffen versetzt, zeigt dieselben Farbenänderungen mit Ammoniak; bei Gegenwart von viel Weinsäure sind die Farben auf Zusatz von NH_3 mehr bläulich.

Die Lage der Absorbionsstreifen von Heidelbeere, Kirsche und Flieder unterscheiden sich nicht erheblich, während der Absorbionsstreif der Malve etwas weiter ins Roth hineingeht, er erstreckt sich bis zur Linie *c*, während die anderen bei der Linie *d* aufhören (siehe Fig. 3 *i*) vorausgesetzt, dass man zur Vergleichung Flüssigkeiten von gleicher Helligkeit angewendet hat. Der schwache Absorbionsstreif des Weins mit NH_3 fällt mit der weniger brechbaren Seite des Streifen von Malve mit NH_3 zusammen, letztere aber erstreckt sich weit über *D* hin und unterscheidet sich dadurch von Wein ganz zweifellos.

Selbst wenn der Wein zum Theil Naturfarbe hat und nur künstlich dunkler gemacht worden ist, lässt sich leicht der Zusatz an fremden Farbstoff entdecken, so zeigt Fig. 3 Curve *l* die Reaction eines solchen Weins, der mit Heidelbeeren theilweise gefärbt wurde.

Aehnliche Reactionen zeigt von anderen Farbstoffen nur Lackmus, der aber durch seine Reaction gegen Salpetersäure zu erkennen ist. Ein Tropfen Salpetersäure zu 2 Cubctm. des mässig verdünnten, oben gedachten Farbstoffe gegeben, färbt diese erheblich dunkler, Lackmus dagegen heller.

Haben die Farbstoffe bereits eine Zersetzung erfahren, so zeigen sich die Farbenveränderung und der Absorbionsstreif mit NH_3 nicht mehr so deutlich²⁾. Aehnliches bemerkt man bei gefärbten verdorbenen Weinen. Diese lassen sich aber sehr gut mit Gelatine prüfen (s. u.).

Um die Art des Farbstoffs festzustellen, giebt es noch folgende sichere Reactionen:

¹⁾ Fig 3 *k* ist zwischen *D* und *C* durch den Holzschnitt etwas verzeichnet. Man vergleiche damit Fig. 2 *b*.

²⁾ Es ist deshalb noch festzustellen, inwieweit der Farbstoff sich beim Altern der Weine verändert. Die ältesten von mir geprüften Weine waren fünfjährig.

Phipson erkannte, dass Malvenfarbstoff mit Alaun einen Absorptionsstreif bei der *D*-Linie giebt. Ich beobachtete dasselbe beim Flieder. Verdünnt man beide Farbstoffe so weit mit Wasser, bis sie ziemlich gleich durchsichtig sind und ungefähr das Absorptionsspectrum Fig. 3 *d* geben, und setzt alsdann zu je 2 CC. einen Tropfen gesättigte Alaunlösung, so färbt sich Flieder damit langsam höchst intensiv violett, und seine Absorption setzt dann zwischen *d* und *D*. plötzlich ein, rasch steigend und nach Blau hin ganz allmählig abnehmend (Fig. 3 *m*.)

Malve wird mit Alaun bläulich und trübe, zeigt eine plötzlich auftretende Absorption bei *d*, die aber nach Grün fällt, so dass *E*, *C* und *F* deutlich hervortreten (Fig. 3 *n*). Diese Blaufärbung neben Trübung und grössere Durchsichtigkeit für Grün ist für Malve charakteristisch.

Bei Verdünnung der Farbstofflösungen rückt der Anfang der Absorption mehr nach *D*. Dieselben Farbstoffe geben jedoch mit Alaun bei Gegenwart der Weinsäure andere Reactionen; Flieder färbt sich dann gelbroth, Malve weinroth und der charakteristische Absorptionsstreif auf *D* erscheint dann nicht. Da nun im Wein stets Weinsäure enthalten ist, so ist mit Alaun ohne Weiteres der Farbstoff nicht zu erkennen¹⁾. Man kann jedoch die Reaction wieder herstellen, wenn man den Wein vorsichtig mit verdünntem Ammoniak neutralisirt, bis die Farbenänderung eintritt und dann ein paar Tropfen Essigsäure hinzusetzt, bis die rothe Farbe wieder erscheint. Jetzt lässt sich die Flieder- und Malvenreaction mit Alaun sehr gut erkennen, da Essigsäure das Entstehen der Absorptionsstreif auf *D* nicht verhindert.

Malve zeigt hierbei nicht die intensive Reaction von Flieder, da sie durch NH_3 z. Th. zersetzt zu werden scheint, doch erkennt man sehr gut mit Alaun die bläuliche Farbe und den Absorptionsstreif.

Reiner Wein wird durch Alaun nicht verändert. Kirsche dunkelt mit Alaun viel weniger als Flieder und Malve und zeigt dann nur eine etwas intensivere Absorption als Fig. 3 *b*. Heidelbeere dunkelt durch Alaun noch weniger als Kirsche mit unwesentlicher Aenderung der Absorption. Beide zeigen damit keinen Absorptionsstreif auf *D*.

Faure erkannte, dass reiner Weinfarbstoff durch Zusatz von Tannin und Gelatine vollständig ausgefällt wird; Malve dagegen nicht. Diese Reaction kann ich bestätigen, indem ich hinzufüge, dass auch Fliederfarbstoff durch Tannin und Gelatine nicht ausgefällt wird. Dagegen wird der Farbstoff der Kirsche und Heidelbeere zum grossen Theil durch Tannin mit Gelatine gefällt.

Versetzt man 2 Cubctm. eines Rothweins mit 10 Tropfen Tannin-

¹⁾ Phipson hat vermuthlich nur die Reaction des Malvenextracts, nicht aber die des damit gefärbten Weins untersucht.

lösung von 2 pCt. und 6 Tropfen Gelatine von 2 pCt. und lässt den Niederschlag absetzen, so bleibt bei reinem Wein in der klaren Flüssigkeit nur ein ganz schwacher rosa oder gelber Schimmer zurück, bei künstlich gefärbtem Wein dagegen eine merkliche Färbung, die bei Kirsche und Heidelbeere deutlich rosa ist. Diese Reaction ist selbst bei zersetzten Weinen noch brauchbar, wenn die Reaction mit NH_3 versagt. Macht man daneben einen Controllversuch mit reinem Wein, so ist eine Täuschung kaum möglich. Fliederfarbstoff und Malve bilden somit eine Gruppe für sich, ebenso wie Kirsche¹⁾ und Heidelbeere, die Glieder derselben Gruppe zeigen unter sich grosse Aehnlichkeiten, die Gruppen unter einander aber sehr bestimmte Unterschiede.

Kirsche und Heidebeerefarbstoff sicher zu unterscheiden, ist schwierig.

Ueber Verfälschungen mit anderen Farbstoffen, die viel leichter zu erkennen sind, werde ich später berichten.

Berlin, im September 1875.

¹⁾ Der Farbstoff der süßen Kirsche ist erheblich weniger intensiv als der der sauren Kirsche und zeigt eine ganz andere Absorption als letztere, die von Blau nach Gelb ganz allmählig abnimmt. Mit NH_3 giebt er keinen Absorptionsstreif bei λ (s. Fig. 80).

A. Pinner: Notiz über den Kohlenwasserstoff C_8H_{16} ,
erscheint im nächsten Heft.

Nächste Sitzung: Montag, 25. October.

Sitzung vom 25. October 1875.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann.

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Präsident stattet Namens des Ehrenmitgliedes Hrn. Wöhler dessen Dank für die ihm von der Gesellschaft zu seinem fünfzigjährigen Lehrjubiläum dargebrachten Glückwünsche ab.

Darauf kommen zur Wahl:

als auswärtige Mitglieder die Herren:

Dr. Sigismund Pick, Fichtegasse 2. Wien. I.

Dr. G. Ambühl, eidgen. Telegraphendirection, Bern.

Dr. E. Schuhmacher, Schwanenplatz 307. Luzern.

Dr. Freund, Prof. am Polytechnikum, Lemberg.

John Moss, Stansfield Road, Stockwell S. W. London.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Franc. Selmi: *Nouvo processo generale per la ricerca delle sostanze venefiche*. Bologna 1875. (Vom Verf.)

F. Elsner: *Grundriss der pharmaceutischen Chemie gemäss den modernen Ansichten*. Berlin 1875. (Vom Verf.)

J. Landauer: *Die Löhthranalyse. Anleitung zu qualitativen chemischen Untersuchungen auf trockenem Wege. Mit freier Benutzung von Will. Elderhorst's Manual of qualitative blowpipe analysis*. Braunschweig 1875. (Vom Verf.)

Krönig: *Das Dasein Gottes und das Glück der Menschen*. Berlin 1874. (Vom Verf.)

Ferd. Fischer: *Die Verwerthung der städtischen und Industrie-Abfallstoffe*. Leipzig 1875. (Vom Verf.)

J. Guareschi: *Trasformazioni della Benzamide in Aldeide ed Alcool Benzotico*. (Vom Verf.)

J. Guareschi: *Ricerche sui prodotti dell'azione dell'urea sull'asparagina e sull'acido aspartico*. (Vom Verf.)

Verhandlungen und Mittheilungen des Vereins für öffentliche Gesundheitspflege zu Hannover. I. Heft. Hannover 1875. (Von Hrn. Dr. Fischer.)

O. Jacobsen: *Die physikalisch-chemischen Beobachtungen auf der Expedition zur Untersuchung der Ostsee im Sommer 1871*. Kiel 1875. (Vom Verf.)

O. Jacobsen: *Ueber die Luft des Meerwassers*. Berlin 1874. (Vom Verf.)

A. Petermann: *La précipitation des Eaux d'époué par le procédé Whitbread*. Bruxelles 1875. (Vom Verf.)

Der Naturforscher. Heft 8 (Aug.), Heft 9 (Sept.). (Von der Verlagshandl.)

Polytechnisches Notizblatt. No. 18 u. 19. (Vom Herausg.)

Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gebiet der reinen Chemie. II. Jahrg. für 1874. (Vom Herausgeber Hrn. Stödel.)

Repertorium der Naturwissenschaften. No. 8, 9.

B. Silliman: *American contributions to Chemistry*. Philadelphia 1875. Washington 1874.

Gawalovsky: *Directe Bestimmung des Schwefelcalciums neben Gyps im gebrauchten Beinschwarz*. (Sep.-Abdr vom Verf.)

J. Biel: *Physiologisch-chemische Bemerkungen zur Thierbluttransfusion*.

Als Austausch:

- Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 178, Heft 2 u. 3.
 Archiv der Pharmacie. Aug. Sept.
 Chemisches Centralblatt. No. 39—41.
 Deutsche Industriezeitung. No. 36—42.
 Monatsberichte der Kgl. Akad. der Wissenschaften zu Berlin. Mo.
 Neues Repertorium für Pharmacie. Bd. XXIV, Heft 7.
 Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaften zu Wien. Bd. LXXI, 1871.
 Jan., Febr., März, April.
 Sitzungsberichte der Kgl. Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München. 1876.
 Heft 2.
 Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 12.
 Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbseisesses in Preussen. 1875,
 Heft I, Jan. bis Juni und Sitzungsberichte vom 5. Juli.
 Centralblatt für Agriculturchemie. Sept., October.
 Bulletin de la Société chimique de Paris. T. XXIV, No. 6, 7.
 Revue hebdomadaire de Chimie. No. 35—41.
 Revue scientifique. No. 9—16.
 Moniteur scientifique Quereville. Sept., October.
 Bulletin de l'Académie royale de Belgique. No. 8.
 Archives néerlandaises T. X, livr. 1, 2, 3.
 Archives des sciences physiques et natur. de Genève. No. 212 (Aug.), 213 (Sept.)
 Maandblad voor Natuurwetenschappen. 6^e Jrg. No. 1.
 Journal of the chemical society. October.
 American Chemist. Vol. VI, No. 8.

,Durch Kauf:

- Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 218, Heft 1.
 Comptes rendus. No. 13, 14, 15.

Mittheilungen.

369. L. Claisen: Beiträge zur Kenntniss der Condensationsprodukte des Acetons.

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 5. October; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Nachdem ich bereits vor längerer Zeit (diese Berichte VII, 1168) einige Derivate des Phorons beschrieben, theile ich in Folgendem kurz die Resultate einer analogen Untersuchung über das erste Condensationsprodukt des Acetons, das Mesityloxyd, mit.

Oxydationsmittel greifen das Mesityloxyd mit Lebhaftigkeit an. Kocht man dasselbe anhaltend mit verdünnter Salpetersäure, so lösen sich die anfangs entstehenden, harzartigen Produkte allmählig auf, und als Endprodukte der Einwirkung entstehen, ebenso wie bei dem Phoron. Essigsäure und Oxalsäure.

Brom wirkt mit Heftigkeit, unter Entwicklung von Bromwasserstoff, auf Mesityloxyd ein; fügt man aber tropfenweise Brom zu einer Lösung dieses Körpers in Schwefelkohlenstoff, so findet Addition statt, unter Bildung von Mesityloxyddibromid: $C_6H_{10}O.Br_2$, welches nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs als dunkelgefärbtes

Oel zurückbleibt. Destillirt man dieses mit Wasserdämpfen, so geht das Dibromid als ein klares, schwach gelb gefärbtes, in Wasser unter sinkendes Oel über. Durch seine grosse Unbeständigkeit unterscheidet es sich wesentlich von dem analogen Phorontetrabromid; selbst bei der Destillation im Vacuum zersetzt es sich fast vollständig; das getrocknete Oel färbt sich schon nach mehrstündigem Stehen tiefviolett, unter langsamer Abgabe von Bromwasserstoff; nur unter Wasser lässt es sich längere Zeit unzersetzt aufbewahren.

Mit den Reductionsprodukten des Mesityloxyds hat sich bereits Baeyer gelegentlich seiner Untersuchungen über die Condensation des Acetons beschäftigt. (Ann. d. Chem. u. Pharm. 140, 297.) Natriumamalgam wirkt lebhaft auf eine alkoholische Lösung von Mesityloxyd ein; nachdem der Geruch desselben völlig verschwunden, wurde mit Wasser ausgefällt, das ausfallende Oel mit Wasser durchgeschüttelt und mit Chlorcalcium sorgfältig getrocknet. Bei der Destillation ging ein geringer, aus Wasser und Mesityloxyd bestehender Antheil schon unter 150° über; darüber hinaus stieg das Thermometer rasch bis über 200° . Aus dem zwischen $205-225^{\circ}$ übergelassenen, etwa drei Viertel der ganzen Menge betragenden Antheil liess sich bald der grössere Theil als eine constant bei $213-217^{\circ}$ siedende Fraction aussondern. Die Analyse dieses Produktes ergab die Formel $C_{12}H_{20}O$. (Drei Analysen ergaben folgende Zahlen:

79.76 pCt. C und 11.49 pCt. H

79.76 pCt. C und 11.44 pCt. H,

79.81 pCt. C und 11.84 pCt. H.

Die Formel $C_{12}H_{20}O$ verlangt: 80.00 pCt. C und 11.11 pCt. H, wohingegen die von Baeyer gefundene Formel $C_{12}H_{22}O$ (79.12 pCt. C und 12.09 pCt. H entsprechen würde).

Unter gewissen Bedingungen beobachtet man auch noch die Bildung geringer Mengen eines festen, nicht ganz constant zwischen $110-120^{\circ}$ schmelzenden Produktes. Die Analyse der offenbar nicht völlig reinen Substanz ergab Zahlen, die sich der Formel $C_{12}H_{22}O$ oder $C_{14}H_{24}O_2$ nähern.

Das zu vorstehenden Versuchen verwendete Mesityloxyd war nach der von Baeyer angegebenen Methode durch Condensation käuflichen Acetons mittelst Salzsäure dargestellt. Da inzwischen Krämer und Grodzki gelegentlich ihrer Untersuchung des rohen Holzgeistes (diese Berichte VII, 1492) höhersiedende Produkte in grösserer Menge erhalten hatten, in denen sie Mesityloxyd und Phoron vermutheten, so wandte ich mich an Herrn Krämer mit der Bitte, mir behufs Darstellung des Mesityloxyds eine Quantität der betreffenden Fraction zu überlassen. In der That gelang es leicht, aus dem mir freundlichst zur Verfügung gestellten Material eine nicht unbedeutende Menge

einer bei 125—135° siedenden Fraction auszusondern. Mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit erstarrte dieselbe zu einem Krystallbrei, der abgepresst, getrocknet und mit Sodalösung zersetzt wurde. Das abgehobene Oel, mit Kaliumcarbonat getrocknet, ging bei der Destillation fast vollständig zwischen 129—131° über. Die Analysen lieferten folgende Zahlen: 70.78, 70.67, 70.78, 70.98 pCt. C und 9.76, 9.85, 9.81, 9.92 pCt. H.

Demnach scheint der hier vorliegende Körper von dem Mesityloxyd verschieden zu sein. Einerseits weicht er in seiner Zusammensetzung nicht unerheblich davon ab (die Formel $C_6H_{10}O$ verlangt: 73.47 pCt. C und 10.20 pCt. H); andererseits verbindet sich Mesityloxyd unter keinen Umständen mit saurem schwefligsaurem Natrium. Eher könnte man geneigt sein, denselben mit dem von Kane entdeckten, später von Fittig (Ann. chem. pharm. 110, 21) aus rohem Aceton dargestellten und genauer beschriebenen Cumasin zu identificiren, das in Zusammensetzung und im Siedepunkt dem Mesityloxyd sehr nahe kommt, sich aber durch seine Verbindbarkeit mit Alkalibisulfiten davon unterscheidet.

Bonn, August 1875.

370. Oscar Jacobsen: Ueber propylhaltige Homologe des Mesitylens.

(Eingegangen am 9. October; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Am Schlusse einer Mittheilung über die Condensation des Methyläthylketons¹⁾ versprach ich, die Untersuchung auch auf andere Methylketone auszudehnen und erwähnte vorläufig, dass sich wenigstens das Methylpropylketon in ähnlicher Weise wie jene erstere Verbindung condensiren lasse.

Ich bin nun bei weiteren Versuchen ausserdem noch vom Methylisobutylketon und vom Methylönanthol ausgegangen. Es gelang mir indess nicht, aus diesen beiden Ketonen die erwarteten Condensationsprodukte in irgend genügender Menge darzustellen. Die Schwefelsäure, die ich vergeblich durch andere wasserentziehende Substanzen zu ersetzen versuchte, wirkt auf diese höheren Ketone so zerstörend ein, dass selbst bei reichlichem Zusatz von einem Dimethylketon kaum Spuren von höheren Homologen des Mesitylens erhalten wurden. Ich habe deshalb auf die Darstellung der hier zu erwartenden Kohlenwasserstoffe verzichten müssen und kann in Nachfolgendem nur die Resultate mittheilen, welche ich bei der Condensation des Methylpropylketons erhalten habe.

Auch hier begegnete ich weit grösseren Schwierigkeiten, als bei

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 1486.

Anwendung von Methyläthylketon. So gelang es mir nicht, aus dem Methylpropylketon das symmetrische Tripropylbenzol in einem für die Analyse genügenden Zustande der Reinheit zu erhalten. Günstiger verlief die Einwirkung der Schwefelsäure auf ein Gemenge von jenem Keton und gewöhnlichem Aceton.

Das Methylpropylketon wurde durch trockene Destillation von essigsaurem und buttersaurem Kalk dargestellt und soweit gereinigt, dass es vollständig zwischen 104 und 110° überging.

Die vorsichtige Destillation von 2 Vol. dieses Ketons mit 4 Vol. gewöhnlichen Acetons und 3 Vol. Schwefelsäure gab ausser dem Mesitylen eine ziemlich erhebliche Menge höher siedender Kohlenwasserstoffe. Aus den bei 190—260° siedenden Antheilen derselben wurden durch wiederholte fractionirte Destillation über Natrium schliesslich zwei Kohlenwasserstoffe von constantem Siedepunkt erhalten.

Der erste, das Dimethylpropylbenzol, siedete zwischen 206 und 210°. Seine Analyse ergab 89.10 pCt. Kohlenstoff und 11.10 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{11}H_{16}$ 89.19- und 10.81 pCt. verlangt. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1.1) wurde ohne wesentliche Bildung von Nebenprodukten Mesitylensäure erhalten.

Der zweite Kohlenwasserstoff, bei 243—248° siedend, erwies sich als Methylpropylbenzol. (Gefunden: 88.58 pCt. C und 11.46 pCt. H statt 88.64 und 11.36 pCt.) Er gab bei der Oxydation durch verdünnte Salpetersäure ausser einer sehr geringen Menge einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure nur Uvitinsäure.

Ausser diesen beiden Kohlenwasserstoffen lieferte das Rohprodukt noch eine höher siedende Flüssigkeit, aus der ich indess kein Tripropylbenzol zu isoliren vermochte.

Ich muss hier noch eines Umstandes erwähnen, der bei der Bereitung des Mesitylens selber die Ausbeute wesentlich verringern und der die Darstellung seiner höheren Homologen geradezu vereiteln kann. Durch die Nichtberücksichtigung desselben wurde mir anfangs die Reindarstellung der obigen Verbindungen unmöglich gemacht. Das gewöhnliche Aceton, welches ich zuerst verwandte, destillirte vollständig zwischen 56 und 60°. Ich hielt es danach für hinreichend rein, fand aber später, dass es sehr erhebliche Mengen von Methylalkohol enthielt. Kasanzeff¹⁾ hat inzwischen bereits auf diese Verunreinigung aufmerksam gemacht. Ich erhielt durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein als rein in den Handel gebrachtes Aceton und Sättigen mit Bariumcarbonat eine Menge von methylschwefelsaurem Barium, die einer Verunreinigung mit fast 25 pCt. Methylalkohol entsprach. Seitdem verwandte ich nur Aceton, welches aus seiner Natriumbisulfidverbindung abgeschieden war.

¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 485

Aus gewöhnlichem, Methylalkohol enthaltenden Aceton erhält man bei der Bereitung des Mesitylens neben diesem ein Gemenge höher siedender Substanzen, welches sich durch fractionirte Destillation nicht in reine Verbindungen zerlegen lassen. Ein grosser Antheil dieses Gemenges destillirt nach häufigem Fractioniren über Natrium zwischen 240 und 250°. In diesem Antheil fand ich 88.84 pCt. Kohlenstoff und 11.14 pCt. Wasserstoff. Später erhält man immer dickflüssiger werdende Destillate, die sich an der Luft bräunen und eine blaue Fluorescenz annehmen. Bei der Destillation und der Rectification der zuletzt weit über 360° übergehenden Fractionen findet theilweise Zersetzung und reichliche Entwicklung von Acetylen statt. Die schliesslich zurückbleibende, harzartige Masse löst sich in Aether; Alkohol fällt aus dieser Lösung eine bräunlich gelbe, feste, amorphe Masse.

In der Bildung dieser verschiedenen Substanzen liegt ohne Zweifel ein Fall der Condensation von Alkoholen und aromatischen Kohlenwasserstoffen vor, wie sie Baeyer¹⁾ kennen gelehrt hat.

371. Oscar Jacobsen: Synthese des Cumols.

(Eingegangen am 9. October; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Wenn auch nach den Fittig'schen Untersuchungen das Cumol kaum anders denn als Isopropylbenzol aufgefasst werden kann, so fehlte es bisher doch an einer diese Auffassung bestätigenden Synthese des Kohlenwasserstoffs.

Die gewöhnliche Methode erwies sich als unanwendbar, weil das Isopropyljodid von Natrium schwer angegriffen wird; der zweite von Fittig in Aussicht gestellte Versuch, aus Benzodichlorid und Zinkmethyl das Cumol darzustellen, scheint ebenfalls nicht zum Ziel geführt zu haben. Ebensowenig vermochte ich die Synthese aus Benzodichlorid und überschüssigem Methyljodid mittelst Natrium auszuführen.

Dagegen gelang es mir neuerdings, durch eine kleine Abänderung des gewöhnlichen Verfahrens aus Brombenzol und Isopropyljodid durch Natrium das Isopropylbenzol zu gewinnen und seine Identität mit dem Cumol festzustellen.

Ich brachte die blanken Natriumscheiben auf das Isopropyljodid und überschichtete dieses vorsichtig mit einer Auflösung der äquivalenten Menge Brombenzol in dem sechsfachen Volumen wasserfreien Aethers. Die Einwirkung verlief in der Kälte sehr langsam. Nach vier Tagen, während welcher eine allmälige Mischung der Schichten

¹⁾ Diese Berichte IV, S. 224.

stattgefunden hatte, wurde der Aether einige Stunden lang im Sieden erhalten und dann abdestillirt. Später ging eine grosse Menge unzersetzten Isopropyljodids über und zuletzt viel Diphenyl; ausserdem aber wurde in geringerer Quantität eine Zwischenfraction erhalten, aus welcher sich durch oft wiederholtes Fractioniren über Natrium ein zwischen 145 und 155° siedender Antheil sondern liess. Bei Anwendung von 100 Grm. Isopropyljodid und nochmaliger gleicher Verarbeitung des zuerst unzersetzt gebliebenen Jodids betrug jener Antheil gegen 5 Grm.

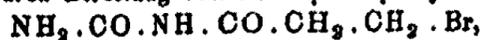
Trotz dieser wenig befriedigenden Ausbeute liess sich an der schliesslich nahe bei 150° übergehenden kleinen Menge des entstandenen Kohlenwasserstoffs sehr leicht seine Identität mit dem Cumol aus Cuminsäure nachweisen. Der Kohlenwasserstoff wurde zu dem Zweck in Schwefelsäure gelöst und aus der so erhaltenen Säure ein in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirendes Bariumsalz, sowie ein in der Kälte sehr leicht, in der Hitze aber wenig lösliches Strontiumsalz dargestellt, welche beide mit den betreffenden, sehr charakteristischen Cumolderivaten¹⁾ durchaus übereinstimmten.

Rostock, den 8. October 1875.

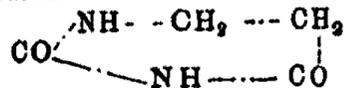
372. E. Mulder: Beitrag zur näheren Kenntniss von Derivaten des Harnstoffs und Guanidins.

(Eingegangen am 13. October; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Hydantoin. Bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff entsteht nach Baeyer²⁾ Hydantoin. Um zu erfahren, ob diese Methode brauchbar sei, Barbitursäure und Alloxan darzustellen (durch Bereitung von Brom-β-Propionylharnstoff:

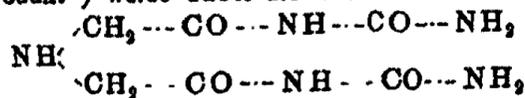


welcher durch alkoholisches Ammoniak in



umzusetzen wäre, damit letztere Verbindung mit Brom und Wasser Barbitursäure und Alloxan bilden könne), musste ich nothwendigerweise mich mit oben genannter Synthese von Baeyer näher bekannt machen.

Als Hauptprodukt³⁾ wurde dabei die Combination:



¹⁾ Vgl. Annal. d. Ch. 146, S. 88.

²⁾ Ann. Ch. Ph. 180, 157.

³⁾ Diese Ber. V, 1011; VI, 1015.

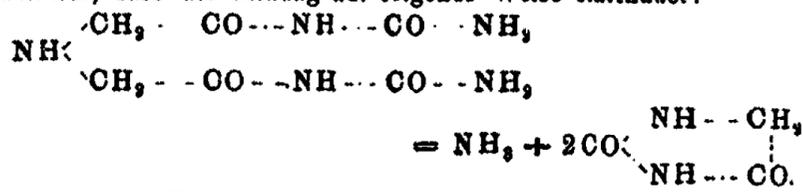
erhalten, während die Mutterlauge stark ammoniakalisch reagiert, und beim Eindampfen kein Hydantoin gab.

Diese Arbeit veranlasste Baeyer¹⁾ oben genannte Reaction zu wiederholen, und jetzt auch eine Stickstoffbestimmung von seinem Produkt ausführen zu lassen, während früher nur Kohlenstoff und Wasserstoff einmal ermittelt war.

Ausserdem giebt Baeyer für Hydantoin jetzt einen Schmelzpunkt an, der genügend mit dem übereinstimmt, welchen ich für diesen Körper angegeben habe.

Baeyer meint, dass bei meinen Versuchen zu wenig alkoholisches Ammoniak angewandt, dadurch nicht Alles gelöst wurde, während dies bei ihm wohl der Fall war, giebt jedoch keine Proportionen an.

Nimmt man mit Baeyer an, dass alkoholisches Ammoniak mit Bromacetylharnstoff — wenn auch sehr wenig — Hydantoin giebt, dann ist es im Zusammenhang mit meinen Untersuchungen wahrscheinlich, dass die Bildung auf folgende Weise stattfindet:

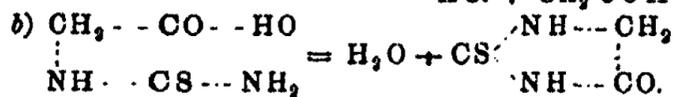
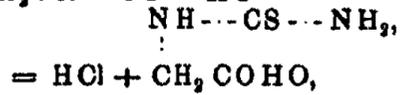
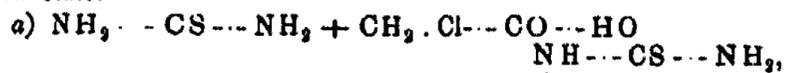


Auf jeden Fall würde die Ausbeute an Hydantoin zu gering sein, auf diesem Wege nach der Synthese der Kette



zu streben.

Schwefelhydantoin. Bei Einwirkung von Monochloressigsäure auf Schwefelharnstoff [Maly²⁾, Volhard³⁾] finden folgende Reactionen statt:



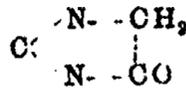
Mit Harnstoff lässt sich auf die Weise weder Hydantoin, noch Schwefelhydantoin machen, während mit Schwefelharnstoff der Schwefel sowohl die erste Reaction, als auch die Bildung einer geschlossenen

¹⁾ Diese Berichte VII, 612.

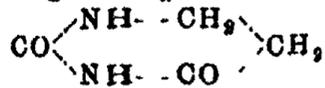
²⁾ Ann. Ch. Ph. 168, 188.

³⁾ Ann. Ch. Ph. 166, 888. J. f. pr. Ch. N. F. 9, 8.

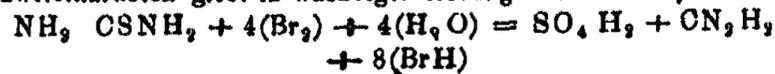
Kette möglich macht. Wäre man im Stande Schwefelhydantoin H_2S zu entziehen und so die Combination



darzustellen, dann würde diese durch Addition von H_2O in Hydantoin übergehen, und auf analogem Wege würde man zur Kette



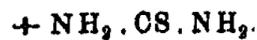
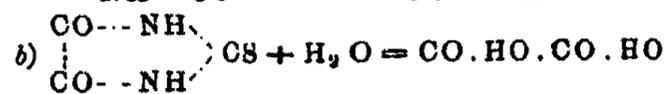
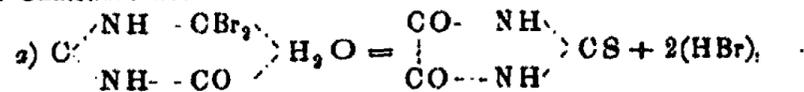
und dadurch zur Barbitrinsäure oder zum Alloxan gelangen können. Schwefelharnstoff giebt in wässriger Lösung mit Brom Cyanamid¹⁾:



Sogar mit Quecksilberoxyd und durch Erhitzen mit basisch essigsaurem Blei tritt die Entschwefelung ein. Nicht also mit Schwefelhydantoin. Beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd und Wasser wird nur wenig Schwefelquecksilber gebildet, beim Kochen von Schwefelhydantoin mit basisch essigsaurem Blei entsteht eine schön gelbe Verbindung. Wird Schwefelhydantoin in verdünnter Salzsäure gelöst, Brom hinzugefügt, und nach einigen Stunden ein in kleiner Menge abgesetzter Körper durch Filtration entfernt, dann setzt sich aus dem Filtrat allmählig ein farbloser, krystallinischer Körper ab, der sich bei der Analyse

als Dibromschwefelhydantoin: $\text{CS} \begin{array}{c} \text{NH} - \text{CBr}_2 \\ | \\ \text{NH} - \text{CO} \end{array}$ erwies. Dieser Körper ist wenig stabil, und wird schon beim Stehen in feuchter Luft zersetzt, er ist unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure, Alkohol und Aether und wird bei $130 - 140^\circ$ ohne vorhergegangene Schmelzung zersetzt.

Durch die Mutterlauge wurde zur Bindung freien Broms H_2S geleitet, filtrirt, und dieselbe nach Filtration eingedampft, darauf setzte sich Oxalsäure ab:

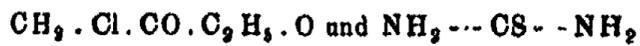


Da H_2S sich vielleicht leichter in einer offenen Kette entziehen liess, z. B. in

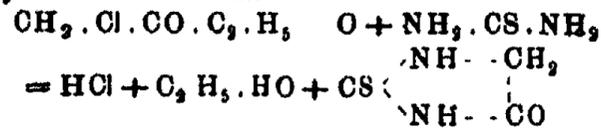


wurde ein Versuch gemacht, diese Combination darzustellen durch

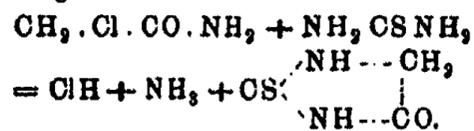
¹⁾ Diese Ber. VII, 1684.



bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken zu lassen. Es trat wirklich eine Reaction ein, und zwar bildeten sich schöne, in Wasser lösliche Krystalle; die wässrige Auflösung derselben gab mit Ammoniak einen in Nadeln krystallisirende Körper, der sich aber als Schwefelhydantoïn herausstellte:

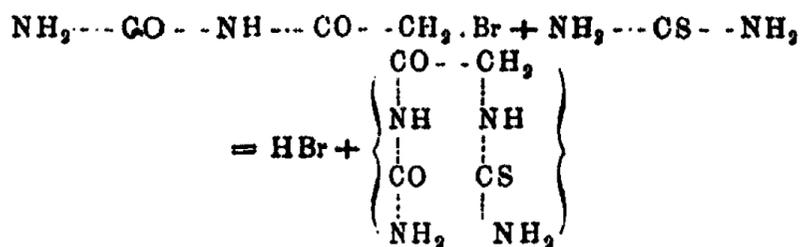


Monochloracetamid und Schwefelharnstoff gaben mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur ein analoges Resultat, es wurde nämlich Schwefelhydantoïn gebildet:

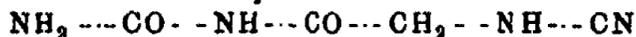


Das Streben zur Bildung einer geschlossenen Kette unter genannten Verhältnissen, insbesondere bei gewöhnlicher Temperatur ist gewiss höchst merkwürdig. Löst man Monochloressigsäure und Schwefelharnstoff in Alkohol oder Wasser auf, und lässt man beide Körper einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so entsteht Schwefelhydantoïn — die einfachste Methode zur Bereitung dieser Verbindung.

Im Besitz eines grösseren Quantums reinen Bromacetylharnstoffs schien es mir erwünscht, sein Verhalten zu Schwefelwasserstoff kennen zu lernen. Diese Körper konnten auf folgende Weise auf einander einwirken:

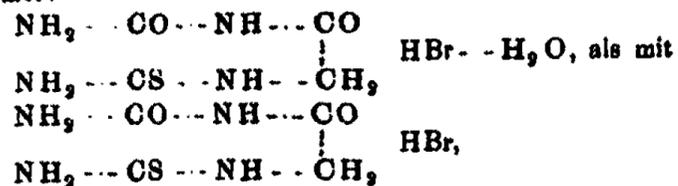


Durch Entziehen von H_2S könnte dann:

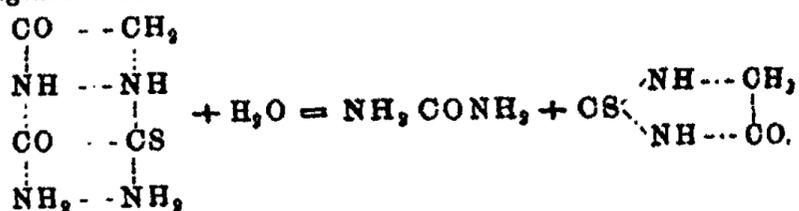


entstehen; nach einigen Chemikern vielleicht die Formel für Glucouril. Gleiche Gewichtsmengen von eben genannten zwei Körpern wurden mit Alkohol, worin sie löslich sind, bei 70—80° erhitzt. Allmählig entsteht ein hellroth gefärbter Körper, der unlöslich in Alkohol, durch Kochen damit leicht von Schwefelharnstoff und Bromacetylharnstoff zu reinigen war. Dieser Körper wird bei 190—200°, auch bei Erhitzen mit Wasser zersetzt, während er in Alkohol und

anderen Lösungsmitteln unlöslich ist, und deshalb als solcher analysirt werden musste. Die gefundenen Zahlen stimmten mehr überein mit der Formel:



ein Verlust von H_2O ist jedoch nicht wahrscheinlich. Auf jeden Fall giebt diese Verbindung beim Erhitzen mit Wasser, und nachherigem Hinzufügen von Ammoniak Schwefelhydantoin. Dies wäre auf folgende Weise zu erklären:



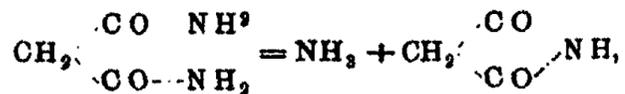
Nimmt man an, dass die Verbindung mit Schwefelharnstoff und Bromacetylharnstoff unter Verlust von (H_2O) gebildet wird, dass diese eine Art Schwefelglucoluril, also:



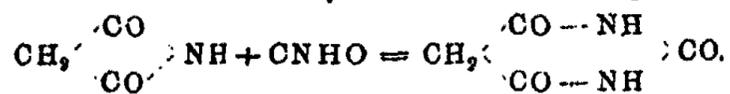
ist, dann müssen, um Harnstoff zu geben, $2(\text{H}_2\text{O})$ aufgenommen werden, wenn nämlich 1 Molekül Glucoluril unter Aufnahme von $2(\text{H}_2\text{O})$ Harnstoff und Hydantoin bildet. Beiläufig sei erwähnt, dass Bromacetylharnstoff und Harnstoff kein Glucoluril geben.

Malonsäure als Ausgangspunkt zur Bildung einer geschlossenen Kette. Da Malonsäure als Zersetzungsprodukt von Barbitursäure auftritt, liegt der Gedanke nahe, erstere als Ausgangspunkt zur Synthese von Barbitursäure zu nehmen.

Hierzu kann nun malonsaures Aethyl in Malonamid umgesetzt werden. Beiläufig sei bemerkt, dass 5 Gewichtstheile malonsaures Aethyl und 8 Gewichtstheile gesättigtes Ammoniak (in einem mit Glasplatte bedeckten Glasechälchen) recht schön in rhom. Octaëdern kristallisirtes Malonamid geben. Die Hauptsache für die Synthese der Barbitursäure ist Malonamid in Malonimid umzusetzen:



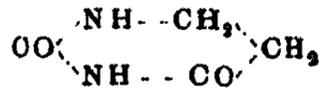
Letzteres kann dann mit Cyansäure Barbitursäure geben.



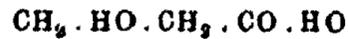
Malonamid aber scheint zu wenig stabil zu sein, um durch Erhitzen in Malonimid übergehen zu können.

Cyanessigsäure gab in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas auch kein Malonimid. Malonsäureanhydrid, das ebenfalls gute Dienste für die Synthese der Barbitursäure erweisen könnte, scheint ebensowenig wie Malonimid bestehen zu können; und so ist denn Malonsäure augenblicklich für die Synthese von Barbitursäure unbrauchbar.

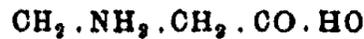
Glycerinsäure als Ausgangspunkt zur Bildung einer geschlossenen Kette. Wird Glycerinsäure in β -Jodpropionsäure, und dieses in β -Amidopropionsäure $\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{HO}$ umgesetzt, so hat man in Letzterer vielleicht ein Mittel um die Kette:



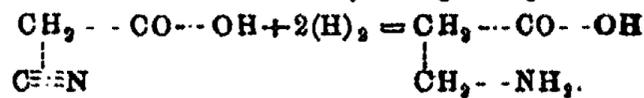
darzustellen, und folglich Barbitursäure und Alloxan. Wenn aber zwei Aethylenmilchsäuren:



bestehen, die geometrisch isomer sind, dann ist es möglich, dass zwei geometrisch isomere Verbindungen von der Formel:



bestehen, und es bliebe fraglich, ob die, welche man von Glycerinsäure ausgehend erhalte, wohl die erwünschte wäre. Dies könnte durch Addition von Wasserstoff zu Cyanessigsäure gemacht werden:



Mit dieser Untersuchung ist Herr van 't Hoff in meinem Laboratorium beschäftigt. Ist die Amidoverbindung, von Cyanessigsäure ausgehend, identisch mit der durch Glycerinsäure erhaltenen, dann darf man annehmen, dass eine β -Amidopropionsäure besteht. Von dieser letzten Annahme wurde ausgegangen. Durch das Anbringen von vielen Veränderungen (die später mitgeteilt werden sollen) in der Bereitung von Glycerinsäure, β -Jodpropionsäure und β -Amidopropionsäure, bin ich im Stande mit einer grossen Quantität von letzterem Körper in reinem Zustande zu arbeiten. Zuerst wurde dessen Verhalten zu Cyanamid studirt. 2 Gewichtstheile β -Amidopropionsäure wurden mit 0.7 Gewichtstheilen Cyanamid in wenig Wasser gelöst, die Auflösung ammoniakalisch gemacht und einige Tage sich selbst überlassen. Als sich Nichts absetzte, wurde die Mischung unter einen Exsiccator gestellt. Bald darauf bildete sich eine Kruste gut geformter und glänzender Krystalle, die zwischen Filtrirpapier von Mutterlauge gereinigt, einer Analyse unterworfen wurden, die für die Zusammensetzung ergab:

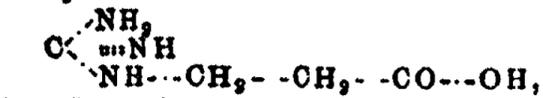
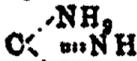
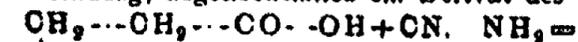
C N, H, O, fordert:

Kohlenstoff 36.7 36.6,

Wasserstoff 7.2 6.9,

Stickstoff 32.3 32.0.

Diese Verbindung, augenscheinlich ein Derivat des Guanidins,



kann mit dem Namen β -Guanidopropionsäure belegt werden, und ist mit Kreatin und Alakreatin [von Baumann¹⁾ und Salkowski²⁾], beide gleichfalls Derivate von Guanidin, isomer. Die Verbindung ist sehr stabil, und wird erst bei 205—210°, ohne Bildung von gefärbten Produkten zersetzt. Ausführliche Mittheilung über diesen Körper und andere Derivate von β -Amidopropionsäure, besonders über den mit Cyansäure erhaltenen, hoffe ich bald folgen zu lassen.

Utrecht, 11. October.

373. Ernst Schmidt: Ueber Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Alkaloide.

(Eingegangen am 17. October; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Vor längerer Zeit erhielt A. W. Hofmann³⁾ durch Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf Strychnin in alkoholischer Lösung eine eigenthümliche Verbindung dieses Alkaloids mit Wasserstoff hyperarsid (H, S₃). Es lag der Gedanke nahe, zu versuchen, ob nicht weitere Pflanzenbasen derartige Verbindungen eingehen, ja ob sogar dieses Verhalten nicht als eine besondere Eigenthümlichkeit der Alkaloide zu betrachten sei. Obschon es Hofmann auf diesem Wege nicht gelungen war, von einem anderen der zahlreichen Alkaloide einen derartigen Abkömmling darzustellen, so hatte schon Hr. Wichelhaus, nach privater Mittheilung, sich überzeugt, dass ausser dem Strychnin auch das Brucin schwefelhaltige Verbindungen und zwar durch directe Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine alkoholische Lösung jener Körper liefert.

Bei einer Wiederaufnahme meinerseits der Wichelhaus'schen Versuche, hat es sich herausgestellt, dass nicht nur Strychnin und Brucin unter jenen Bedingungen schwefelhaltige Verbindungen liefern,

¹⁾ Ber. VI, 1871.

²⁾ Ber. VI, 585.

³⁾ Diese Ber. I, 80.

sondern dass von den bekannteren Pflanzenbasen nur sehr wenige, wie zum Beispiel die der Harnsäuregruppe angehörenden schwachen Basen, das Coffein und Theobromin, gegen Schwefelwasserstoff sich indifferent verhalten. Obschon jene Körper theilweise als wohl characterisirte Individuen erscheinen, so hat doch bei der Untersuchung die Mehrzahl derselben keine Zahlen geliefert, welche auf constante chemische Verbindungen hindeuten, sondern es scheinen dieselben Gemenge verschiedener Körper zu sein, deren Trennung durch die leichte Zersetzbarkeit bisher illusorisch gemacht wurde.

Um zunächst den Verlauf der Reaction, auf welcher die Bildung dieser eigenthümlichen Körper beruht, näher zu studiren, habe ich zunächst die Strychnin- und Brucinverbindungen, welche sich leicht in beliebigen Mengen und von vollständiger Reinheit erhalten lassen, specieller untersucht.

I. Strychnin.

Sättigt man eine alkoholische Strychninlösung mit Schwefelwasserstoff und überlässt die Flüssigkeit einige Zeit der Ruhe, so scheiden sich allmählig orangerothe Nadeln von grosser Schönheit aus, deren Menge durch erneute Sättigung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff bedeutend vermehrt werden kann. Ein Abgiessen der Mutterlauge und Auswaschen mit Alkohol genügt sodann, um jene Krystalle in vollständiger Reinheit zu erhalten. Zahlreiche Analysen, welche von dieser Verbindung ausgeführt wurden, lieferten Zahlen, die mit der Formel:



übereinstimmen, dieselbe also, analog dem von A. W. Hofmann dargestellten Körper, als eine Vereinigung von je einem Molekül Strychnin und Wasserstoffhypersulfid zu characterisiren schienen. Diese Annahme erfuhr noch eine weitere Bestätigung dadurch, dass es gelang durch Uebergiessen mit Mineralsäuren, schwere, ölige Tropfen von penetrantem Geruche abzuscheiden, welche in ihrem Aeusseren und Verhalten, die von Hofmann für das Wasserstoffhypersulfid angegebenen Eigenschaften besaßen, während Strychnin unverändert in Gestalt des betreffenden Salzes in Lösung ging. Auch bezüglich der Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln gleicht der von mir erhaltene Körper vollkommen dem von A. W. Hofmann dargestellten.

Diese so übereinstimmenden Merkmale jener beiden Körper liessen mich früher die Identität derselben vermuthen; ein weiterer Vergleich der beiden Verbindungen hat mich jedoch zu einer entgegengesetzten Ansicht geführt.

Abgesehen von den Unterschieden in der Färbung und Krystallform (der Hofmann'sche Körper besitzt eine intensiv rothe Farbe und scheidet sich in compacten, prismatischen Krystallen aus, während

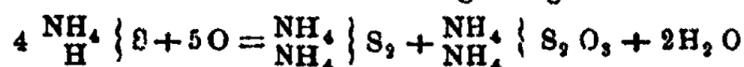
die durch Schwefelwasserstoff erhaltene Verbindung sich in orange-rothen, sarten, fast zolllangen, bisweilen federbartartig gruppirten Nadeln absondert), welche vielleicht auf die Verschiedenartigkeit der betreffenden Lösungen zurückgeführt werden könnte, scheint mir der wesentlichste Unterschied in der grösseren oder geringeren Zersetzbarkeit zu liegen. Der von A. W. Hofmann dargestellte Körper lässt sich nach den Angaben dieses Forschers und wie ich mich zu überzeugen selbst mehrfache Gelegenheit hatte, monatelang ohne alle Zersetzung aufbewahren, während die von mir isolirte Verbindung schon nach Verlauf von 1—2 Tagen Schwefelwasserstoff abspaltet und hierdurch langsam ihre Farbe verändert. Eine Differenz im Schmelzpunkte konnte nicht beobachtet werden, da beide Verbindungen schon vor dem Schmelzen (gegen 200—205°) eine Zersetzung erleiden.

Das verschiedene Verhalten jener beiden Körper bei der Aufbewahrung, sowie namentlich die entsprechenden Brucinverbindungen lassen mich vermuthen, dass dem durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Strychnin resultirenden Körper nicht die Formel:



zu ertheilen ist, dass also die durch Säuren aus demselben abgeschiedenen öligen Tropfen nicht H_2S_3 , sondern H_2S_2 sind. Beide Formeln würden nur durch ein Atom Wasserstoff sich unterscheiden, eine Differenz (0.2 pCt.), die sich nur schwierig durch Analyse constatiren lässt, um so mehr, da derartige schwefelhaltige Körper bei der Verbrennung, wie von mir sowohl, als auch von anderer Seite in hiesigem Laboratorium beobachtet wurde, sehr häufig etwas zu wenig Wasserstoff liefern. Ebenso wenig war es möglich, die Identität jener öligen Tropfen, ausser durch ihr allmähiges Zerfallen in Schwefelwasserstoff und Schwefel, durch analytische Daten mit dem Wasserstoffdisulfid (H_2S_2) direct zu erweisen.

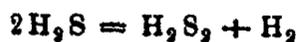
Ob der Bildung dieser Wasserstoffdisulfidverbindung die eines einfachen Additionsproduktes von Schwefelwasserstoff und Strychnin, entsprechend der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ammoniak in alkoholischer Lösung vorausgeht, lässt sich nicht constatiren. Es scheint mir jedoch die Annahme einer derartigen Verbindung zweifelhaft, da, wenn eine solche zuerst entstehen würde, man auch eine Umwandlung in das Polysulfid entsprechend der Zersetzung des $\begin{matrix} NH_4 \\ H \end{matrix} \} S$ vermuthen sollte, welches sich ja bekanntlich unter dem Einflusse des Sauerstoffs in Ammoniumpolysulfid und unterschwefligsaures Salz nach nachstehender Gleichung zerlegt:



Gegen eine solche Bildung der Strychninverbindung sprechen jedoch die Mengen, welche sich bei der Darstellung derselben ergeben. Es wurden erhalten schwankend, nach der Dauer der Operation, 84.7, 87.4 und 97.3 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Allerdings finden sich in den Mutterlaugen geringe Mengen von unterschwefligsaurem Strychnin, resp. nach dem Verdunsten des Alkohols und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Wasser durch weitere Oxydation auch schwefelsaures Salz, jedoch sind dieselben ganz verschwindend gegen die Quantitäten, welche eine derartige Gleichung bedingen würde.

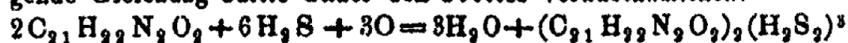
Nachdem so dieser Körper als eine Verbindung von Wasserstoffdisulfid mit Strychnin charakterisirt war, lag es zunächst nahe, zu ermitteln, in welcher Weise das H_2S_2 aus dem H_2S gebildet werde. Unter den bei der Darstellung dieser Verbindung obwaltenden Bedingungen konnte es wohl nicht zweifelhaft sei, dass jenes Disulfid nur aus zwei Molekülen H_2S unter Abspaltung von Wasserstoff, nach der Gleichung:



entstanden sein konnte und war daher nicht zu constatiren, in welcher Weise jene Wasserstoffatome zur Verwendung kommen, ob sie zur Bildung einer Hydroverbindung Veranlassung gaben, oder ob sie zu Wasser oxydirt wurden, oder ob sie schliesslich vielleicht als freie Moleküle entwichen. Die zur Entscheidung dieser Frage angestellten Versuche ergaben zunächst, dass die Bildung des Strychninwasserstoffdisulfids von einer Wasserstoffentwicklung nicht begleitet ist, ebensowenig konnte in den Mutterlaugen eine Hydroverbindung, oder ein anderes durch den nascirenden Wasserstoff aus dem Strychnin entstandener Abkömmling nachgewiesen werden. Gegen die Bildung einer solchen Verbindung, wenigstens wenn sie den bei der Entstehung jenes Disulfids frei werdenden Wasserstoffmengen entsprechend gewesen wäre, sprechen schon von vornherein die Quantitäten, in denen das Strychninwasserstoffdisulfid sich aus den Lösungen abschied. In den Mutterlaugen fanden ausser geringen Mengen unterschwefligsaurem und schwefelsaurem Strychnin, sich nur schmierige, penetrant nach Mercaptan riechende Produkte, die sich jedoch bisher der Reinigung entzogen. Es zeigte sich dagegen, dass das Strychninwasserstoffdisulfid nur bei Gegenwart von Sauerstoff entsteht, denn wurde letzterer vollständig abgehalten, was sich leicht nach dem Verdrängen der Luft in den zur Darstellung benutzten Schwefelwasserstoffentwicklungs- und Einleitungsapparaten durch Kohlensäure und schliessliches Hindurchleiten des Gases durch alkalische Pyrogallussäurelösung bewerkstelligen liess, so schied sich Nichts von dieser Verbindung aus, die Bildung und Abscheidung trat dagegen in reich-

lichem Maasse ein, sobald der Kolben geöffnet, die Flüssigkeit mit Luft geschüttelt und kurze Zeit sich selbst überlassen wurde.

Es scheint mir durch diesen Versuch der Beweis geliefert, dass die Bildung des Strychninwasserstoffdisulfids durch Schwefelwasserstoff nur unter Mitwirkung von Sauerstoff sich vollziehen kann. Folgende Gleichung dürfte daher den Process veranschaulichen:



Die so dargestellte Verbindung des Strychnins mit Wasserstoffdisulfid bildet schön ausgebildete, orangerothe Nadeln, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Wie schon erwähnt, erleiden dieselben bei der Aufbewahrung eine Zersetzung unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Schwefel und gleichzeitiger Bildung geringer Mengen schwefelsauren Strychnins. Mineralsäuren zerlegen die Verbindung, indem Wasserstoffdisulfid in gelben, öligen Tropfen sich abscheidet und das betreffende Salz des Strychnins gebildet wird. Die Identität des letzteren mit dem gewöhnlichen Strychnin wurde sowohl durch die Analyse der freien Base, als auch des salzsauren, schwefelsauren und chromsauren Salzes, sowie weiter durch die charakteristische Reaction mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat oder Bleisuperoxyd constatirt.

II. Brucin.

Während bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Strychnin in alkoholischer Lösung nur eine Verbindung von der Zusammensetzung $R_2[(H_2S_2)]_2$ entsteht, ist es mir gelungen bei dem Brucin zwei Derivate des Wasserstoffdisulfids zu isoliren.

Leitet man in eine concentrirte Auflösung von Brucin in Alkohol (10.0:100.0) einen anhaltenden Strom von Schwefelwasserstoff, jedoch in der Weise, dass der Sauerstoff der Luft unbehinderten Zutritt hat, so färbt sich die Flüssigkeit fast momentan gelb und nach einiger Zeit scheiden sich am Boden und den Wänden des Gefässes (Becherglas) gelbe, nadelförmige Krystalle aus, welche bei längerem Stehen sich mit einer gelbrothen Schicht einer anderen Schwefelverbindung überziehen. Unterbricht man jedoch die Operation, sobald ein zur Analyse genügendes Quantum von Krystallen sich abgeschieden hat, wäscht dieselben nach dem Abfiltriren mit absolutem Alkohol und schliesslich wasserfreien Aethers, um das Trocknen zu beschleunigen, so ist man im Besitz einer Verbindung, welche bei den verschiedenen Darstellungen und Analysen sich von der Zusammensetzung $C_{23}H_{26}N_2O_4H_2S_2 + 2H_2O$ erwies.

Es ist jedoch zur Reindarstellung dieses Körpers absolut erforderlich, die Operation in der angegebenen Weise mit möglichster Schnelligkeit auszuführen, da anderenfalls nur ein Gemenge dieses Körpers mit dem gleich näher zu beschreibenden resultirt.

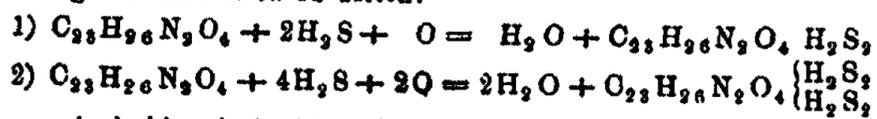
Diese Monoverbindung des Brucins mit Wasserstoffdisulfid bildet gelbe, prismatische Nadeln, die ähnlich dem Strychninderivat sich durch ihre Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln charakterisieren. Beim Aufbewahren erleiden die Krystalle eine theilweise Zersetzung unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Schwefel. Mineralsäuren zerlegen die Verbindung, indem Wasserstoffdisulfid sich in ölligen Tropfen abscheidet und das betreffende Brucinsalz gebildet wird.

Der Schmelzpunkt ist nicht scharf zu bestimmen, er scheint bei 125° zu liegen.

Mit grösserer Leichtigkeit und in beliebigen Mengen lässt sich ein weiteres Derivat des Brucins isoliren, wenn man die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die betreffende alkoholische Lösung in folgender Weise regulirt. In eine verdünnte Auflösung des Alkaloids (1 : 100) wird so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Flüssigkeit eine intensive Gelbfärbung zeigt und dann dieselbe in lose verstopften Gefässen der Ruhe überlassen. Nach Verlauf von 24 Stunden haben sich reichliche Mengen wohl ausgebildeter, rubinrother Krystalle ausgeschieden, welche nur zu sammeln, mit Alkohol und schliesslich mit Aether zu waschen sind, um sie in vollständiger Reinheit zu erhalten. Bei einer Wiederholung des Einleitens von H₂S erfolgt eine weitere Abscheidung derselben Verbindung, wenn auch in weniger schön ausgebildeten Krystallen.

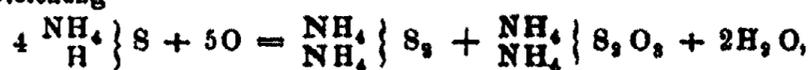
Die Analyse, welche der leichten Zersetzbarkeit wegen, unmittelbar nach dem Abfiltriren und beschleunigten Trocknen ausgeführt wurde, lieferte Zahlen, die mit der Formel C₂₃H₂₆N₂O₄ $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{S}_2 \\ \text{H}_2\text{S}_2 \end{array} \right.$ gut übereinstimmen.

Die Bildung dieser Verbindung ist ebenso wie das im Vorstehenden beschriebene Monoderivat des Wasserstoffdisulfids mit Brucin an das Vorhandensein von Sauerstoff geknüpft, denn wird derselbe vollständig in der bei der Strychninverbindung angedeuteten Weise abgehalten, so findet weder eine Gelbfärbung der alkoholischen Brucinlösung, noch eine Abscheidung eines jener Verbindungen statt, mag auch die Einwirkung des Schwefelwasserstoff beliebig lange ausgedehnt werden. Oeffnet man dagegen das Gefäss und bringt so die Lösung mit dem atmosphärischen Sauerstoff in Berührung, so macht sich fast momentan eine Gelbfärbung, und nach einiger Zeit auch die Abscheidung der zweiten jener Verbindungen bemerkbar. Ich glaube daher auch hier die Entstehung jener Körper auf nachstehenden Gleichungen zurückführen zu dürfen:



Auch hier glaube ich nicht, dass der Abscheidung dieser Verbin-

dung die Bildung eines Sulhydrats, entsprechend dem Ammoniumsulhydrat, vorausgeht, denn die Mengenverhältnisse der erhaltenen Verbindungen, wenigstens bei der zweiten, wo ich nur quantitative Bestimmungen ausführen konnte, sprechen gegen die Bildung nach der Gleichung



wie sich ja bekanntlich bei dem Ammoniumsulfhydrat die Oxydation und die dadurch bedingte Bildung von Polysulfiden vollzieht.

Die Ausbeuten an der Verbindung $\text{R} \begin{matrix} \text{H}_2\text{S}_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{S}_2 \end{matrix}$ betragen 66—68 pCt.

der nach Gleichung 2) berechneten Mengen, sie blieben also gegen die Strychninverbindungen erheblich zurück. Bei der grossen Reactionsfähigkeit des Brucins gegen Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Sauerstoff scheinen noch höhere, bisher nicht isolirbare Schwefelverbindungen zu entstehen, welche allmählig bei dem Aufbewahren der Lösungen und noch schneller bei der Verdunstung derselben unter Abscheidung von Schwefel in unterschwefligsaures und schwefelsaures Salz verwandelt werden, wenigstens wurde eine reichliche Abscheidung von Schwefelkrystallen, sowie in den Verdampfungsrückständen neben schmierigen, mercaptanartig riechenden Massen beträchtliche Mengen von letzterem Salz vorgefunden.

Die Verbindung $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ (H^2S^2)² scheidet, wie bereits erwähnt, sich in rubinrothen Krystallen, Zwillingsbildungen des triklinen Systems ab. In ihrem Verhalten zeigt dieselbe grosse Ähnlichkeit mit der in Vorstehendem beschriebenen, gelben Brucinverbindung. Auch sie ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und erleidet in ähnlicher Weise eine partielle Zersetzung unter Abspaltung von Schwefel und Schwefelwasserstoff.

Mineralsäuren scheiden auch hier H_2S_2 ab und bilden die entsprechenden Brucinealze. Die Identität der aus letztem abgeschiedenen freien Base mit dem gewöhnlichen Brucin charakterisirt sich sowohl durch die bekannte Salpetersäurereaction, als auch die mit Salpetersäure und Zinnchlorür. Auch die Analyse der freien Base, sowie die ihres Platindoppelsalzes wurde ausgeführt.

Der Schmelzpunkt scheint gegen 155° zu liegen.

Die Darstellung dieser beiden Verbindungen und ihre Charakterisirung als Mono- und Diderivate des Wasserstoffdisulfids scheint mir einestheils ein weiterer Fingerzeig zu sein, dass der entsprechenden, im Vorstehenden beschriebenen Strychninverbindung nicht die Formel $\text{R.H}_2\text{S}_2$, sondern $\text{R}_2(\text{H}_2\text{S}_2)_2$ zuzuertheilen ist, sie liefert aber auch andererseits den Beweis für die Existenz des Wasserstoffdisulfids (H_2S_2), welche von manchen Forschern bisher noch angezweifelt wurde.

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs unter den angegebenen Bedingungen findet jedoch nur bei freien Basen statt, die Salze derselben erleiden keinerlei Veränderung.

Nachdem so bei dem Strychnin und Brucin der Verlauf der Einwirkung von Schwefelwasserstoff studirt worden war, musste es von Interesse sein, auch die übrigen Alkaloide wenigstens in ihren wichtigsten Vertretern in den Bereich der Untersuchung zu ziehen. Ich habe daher Schwefelwasserstoff unter analogen Bedingungen auf alkoholischen Lösungen von Chinin, Cinchonin, Chinidin, Cinchonidin, Morphin, Codein, Thebain, Papaverin, Narcotin, Atropin, Veratrin, Coniin, Nicotin, Coffein und Theobromin einwirken lassen und habe gefunden, dass sie sämmtlich, mit Ausnahme der beiden letzten schwachen Basen, hierbei verändert werden. Bei allen zeigten sich nach einiger Zeit eine mehr oder minder intensive Gelbfärbung, häufig begleitet von einer Abscheidung von Schwefel neben schwefelhaltigen Verbindungen. Es ist mir jedoch vorläufig bei keinem der erwähnten Körper gelungen, charakteristische Verbindungen von der Reinheit, wie bei dem Strychnin und Brucin zu isoliren. Abgesehen von der leichten Zersetzbarkeit der betreffenden Verbindungen, wird ihre Gewinnung noch dadurch erschwert, dass sie nur in wenigen Vertretern, wie z. B. das Chinin, Cinchonin und Morphinverbindung, sich aus der alkoholischen Lösung freiwillig abscheiden und dann anscheinend nur in Gemengen verschiedener Körper, deren Trennung durch ihre geringe Stabilität illusorisch gemacht wird. Jedoch glaube ich auch hier annehmen zu dürfen, dass die Einwirkung des H_2S in einer ähnlichen Weise stattfindet, wie ich es bei dem Strychnin und Brucin dargezogen habe. — Zunächst habe ich constatirt, dass nur eine Einwirkung bei Gegenwart von Sauerstoff stattfindet, denn wird derselb vollständig fern gehalten, so macht sich keine Veränderung der Basen durch Färbung der Lösung oder Abscheidung von Schwefel oder schwefelhaltigen Verbindungen bemerkbar. Ist dagegen Sauerstoff bei der Einwirkung des H_2S vorhanden, so geht dieselbe anscheinend unter Bildung von dem Strychnin- und Brucinverbindungen ähnlichen Polysulfureten von Statten, wenigstens liessen aus dem Chinin, Cinchonin und Morphinderivaten sich ölige Tropfen von Wasserstoffhypersulfid auf Zusatz von Mineralsäuren abscheiden. Ob allerdings neben diesen Verbindungen nicht noch anderweitige Schwefelverbindungen, Sulfhydrate oder Polysulfurete entstehen, konnte bisher nicht ermittelt werden. In den Verdampfungsrückständen sämmtlicher in Vorstehendem namhaft gemachten Pflanzenbasen (Coffein und Theobromin ausgenommen) fand sich schwefelsaures Salz, entsprechend den Brucin- und Strychninrückständen.

Die Zerlegung von Schwefelwasserstoff in derartigen alkoholischen Alkaloidlösungen durch den Sauerstoff der Luft vollzieht sich über-

baupt mit grosser Leichtigkeit, denn nur zu häufig musste ich bei meinen Versuchen die Beobachtung machen, dass neben der Schwefelverbindung des betreffenden Alkaloids und bisweilen auch vor deren Abscheidung, Schwefel in schönen Krystallen an den Wänden der lose verstopften Gefässe anschoss, sowohl in octaëdrischer Gestalt, als auch in fast zolllangen, durchsichtigen Prismen, die allerdings schon nach kurzer Zeit in erstere Modification übergingen.

Lässt man gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff auf Strychnin und Brucin in alkoholischer Lösung einwirken (CS_2 allein bewirkt keine Veränderung), so findet entweder sofort oder nach einiger Zeit die Abscheidung gelber, krystallinischer Körper statt, über deren Natur die Versuche noch nicht zum Abschluss gelangt sind.

Ich behalte mir vor, über diese Verbindungen, sowie über den weiteren Verlauf vorstehender Untersuchung nähere Mittheilungen zu machen.

Universitätlaboratorium Halle a. S., September 1875.

374. Ernst Schmidt: Ueber das Aloïn der Barbados-Aloë.

(Eingegangen am 17. October; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In der Absicht, den Bittersaft der Aloë, das Aloïn, mit einigen anderen Bitterstoffen bezüglich seines Verhaltens gegen Agentien zu vergleichen, bezog ich durch Vermittlung von Hrn. Tromsdorff in Erfurt circa 100 Grm. dieses Präparats aus einer englischen Fabrik. Da in England hauptsächlich die Barbados-Aloë sowohl als solche, als auch das daraus isolirte Aloïn arzneiliche Verwendung finden, so lag wohl die Vermuthung nahe, dass das betreffende Präparat, zum Unterschiede von dem Soccotrina-, Natal- und Zanzibar-Aloïn, welche man nach ihrer Abstammung und namentlich auf Grund der Abweichungen, welche die über diese Körper vorliegenden analytischen Daten zeigen, unterscheidet, als ein Barbados-Aloïn zu betrachten sei. Obschon dieses Aloïn nach der Umkrystallisation aus Alkohol in seinen physikalischen Eigenschaften mit den von Stenhouse¹⁾ über das Aloïn des Barbados-Aloë gemachten Angaben übereinstimmten, zeigten jedoch die davon ausgeführten Analysen wesentliche Differenzen. Ich veranlasste daher Herrn Liebelt, behufs eines weiteren Versuchs, diesen Bitterstoff aus einer Aloë, welche durch ihre äussere Merkmale sich als eine echte Barbados-Aloë charakterisirte, darzustellen und ihn in seinen Eigenschaften näher zu präcisiren.

¹⁾ Annal. d. Chemie 77, p. 308.

Von den verschiedenen Methoden, welche zur Darstellung des Aloëns empfohlen sind, erwies sich die von Tilden¹⁾ angegebene, wonach die Aloë mit schwefelsäurehaltigem Wasser extrahirt wird, als die geeignetste.

Nach wiederholtem Umkrystallisiren des Rohproduktes aus Alkohol wurde das Aloë in Gestalt von schön ausgebildeten, gelben, nadel-förmigen Krystallen erhalten, welche in Wasser und Alkohol ziemlich leicht schwer dagegen in Aether löslich sind. Die Krystalle besitzen nicht den safranartigen Geruch der Aloë, dagegen den intensiv bitteren Geschmack, welcher dieses Harz auszeichnet.

Der Schmelzpunkt ist ein verschiedener, je nachdem das Aloë in wasserhaltigem oder wasserfreiem Zustande zur Verwendung kommt; während ersteres bei 70—80° erweicht, schmilzt letzteres erst gegen 146—148°, (Stenhouse 150°).

Das Aloë enthält Krystallwasser, welches es bei längerem Stehen über Schwefelsäure oder beim Trocknen bei 100° vollständig verliert. Die Wassermengen sind jedoch keine constanten, denn nicht nur bei den verschiedenen Darstellungen differirten sie ganz bedeutend, sondern sogar bei demselben Material schwankten sie je nach der Concentration und Temperatur der Lösungen. Es wurden gefunden 7—14 pCt.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben auch hier, übereinstimmend mit dem aus England bezogenen Aloë 58.50 C und 5.50 H (Mittel von 12 Analysen), Zahlen, die mit der Formel $C_{15}H_{16}O_7$, welche 58.50 C und 5.19 H erfordert, übereinstimmen. Stenhouse ertheilt dem wasserfreien Aloë die Formel $C_{17}H_{18}O_7$ (60.6 C und 5.6 H).

Es stimmen dagegen diese Zahlen mit dem Aloë der Soccotrina-Aloë, für welches Sommaruga und Egger²⁾ ebenfalls die Formel $C_{15}H_{16}O_7$ aufstellen, überein; so dass die bisher angenommene Verschiedenheit in der Zusammensetzung dieser beiden Körper nicht existirt. Ob dieselben indessen identisch oder nur isomer sind, lässt sich vorläufig noch nicht mit Sicherheit entscheiden.

Bringt man das Aloë in wässriger Lösung mit Bromwasser, im Ueberschuss zusammen, so erhält man sofort, wie auch bereits Stenhouse beschreibt, einen reichlichen, gelben Niederschlag, welcher nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht schön ausgebildete, gelbe Nadeln liefert. Dieses Bromid ist jedoch kein einheitlicher Körper, denn dasselbe scheint neben Tribromaloë, welches ausser Bromwasserstoff jedenfalls das Hauptprodukt der Einwirkung ist, noch geringe Mengen Brom-

¹⁾ Jahresber. d. Fortschr. d. Pharm etc. 1871, p. 16.

²⁾ Chem. Centr. Bl. 1874, p. 422.

ärmerer Substanzen zu enthalten, die der gleichen Löslichkeit wegen nur schwierig von jenem zu trennen sind.

Obschon bei mehreren Darstellungen, namentlich bei dem Eintragen der Aloinlösung in überschüssiges Bromwasser, ein Material erhalten wurde, welches auch nach häufigem Umkrystallisiren seine Zusammensetzung nicht änderte und genau mit der Formel $C_{15}H_{13}Br_3O_7$ übereinstimmte, so ergab sich doch auch bisweilen unter den nämlichen Bedingungen ein Produkt, welches $\frac{1}{2}$ —1 pCt. Kohlenstoff mehr und dem entsprechend Brom weniger enthielt, eine Zusammensetzung die auch durch systematisches Umkrystallisiren kaum wesentlich verändert wurde. In keinem Falle stimmten jedoch die erhaltenen Zahlen mit den von Stenhouse für diesem Körper erhaltenen überein.

Durch Einwirkung von Chlor auf Aloin konnten keine einheitlichen Körper erhalten werden, gleichgültig, ob dasselbe in Gasform oder gelöst als Chlorwasser zur Anwendung kam.

Das Verhalten des Aloins gegen Salpetersäure ist bereits von Tilden¹⁾ studirt worden und als Einwirkungsprodukte Pikrinsäure, Chrysaminsäure und Oxalsäure aufgefunden worden. Ich kann diese Angaben nur bestätigen.

Auch über die Einwirkung von Zinkstaub auf Aloin in der Hitze liegen bereits Angaben von Graebe und Liebermann²⁾ vor, welcher den dabei resultirenden Kohlenwasserstoff als Anthracen charakterisirte. Da jedoch die Angaben fehlen, mit welcher der bisher unterschiedenen vier Aloinsorten diese Operation ausgeführt wurde, so habe ich dieselbe mit dem Barbados-Aloin wiederholt und gefunden, dass der hieraus erhaltene Kohlenwasserstoff im Wesentlichen aus Methylantracen besteht.

Der Schmelzpunkt ergab sich bei 201—202°. Die Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung lieferte neben in Ammoniak löslicher Anthracenmonocarbonsäure (Schmelzpunkt der nach der Sublimation erhaltenen weissen Nadeln 281°), noch geringere Mengen eines die bekannte Anthrochinonreaction gebenden Körpers, der nach der Sublimation gelbe, dem Anthrachinon in ihrem Aeusseren täuschend ähnliche Nadeln lieferte. Der Schmelzpunkt derselben war jedoch trotz ihres einheitlichen Aussehens kein constanter (210—240°); und lag daher wohl die Vermuthung nahe, dass man es hier mit einem homogenen Gemenge von Anthrachinon und Methylantrachinon zu thun habe. In der That liess bei der Umkrystallisation, so weit dieselben mit den mir zu Gebote stehenden Mengen ausführbar war, sich dieses Gemenge in einen niedrigen schmelzenden (circa 190°, Methyl-

¹⁾ Jahresber. d. Fortsch. d. Pharm. etc. 1872, p. 27.

²⁾ Diese Ber. I, 105.

anthrachinon 161°) und einen höher schmelzenden Theil (circa 250° Anthrachinon 273°) zerlegen.

Ob nun das so allem Anschein nach gebildete Anthrachinon als ein Zersetzungsprodukt des Methylantracens oder als ein directes Oxydationsprodukt geringer Mengen von Anthracen, welche neben dem Methylantracen bei der Behandlung des Aloïns mit Zinkstaub entstanden, anzusehen ist, liess sich vorläufig nicht entscheiden.

Die Mengen des Methylantracens, welche sich so aus dem Barbados-Aloïn erhalten lassen, sind sehr minimale (200.0 Aloïn lieferten etwas über 1.0 reinen Kohlenwasserstoff), so dass ich kaum glaube dass dieses Bitterstoff als ein directer Abkömmling des Methylantracens zu betrachten ist.

Kalihydrat liefert eine in Wasser mit blutrother Farbe lösliche Schmelze, aus der durch Säuren reichliche Mengen einer Säure ausgeschieden werden. Ich habe dieselbe jedoch bisher nicht weiter untersucht, ebenso wenig wie die Oxydations- und Einwirkungsprodukte von Acetyl und Benzoylchlorid auf Aloïn, da mir Hr. E. v Sommeruga freundlichst mittheilte, dass er mit einer vergleichenden Untersuchung der verschiedenen Aloïne beschäftigt sei.

Universitätslaboratorium Halle a. d. S., September 1875.

375. Paul Vieth: Zur Kenntniss der β -Naphthoësäure.

(Eingegangen am 17. October; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Von den beiden isomeren Monocarboxylderivaten des Naphthalins, welche als α - und β -Naphthoësäure bezeichnet werden, ist bisher nur die α -Säure in ihren Abkömmlingen und zwar von A. W. Hofmann näher untersucht, während sich von der β -Naphthoësäure nur Mittheilungen über die Säure selbst und einige Salze derselben vor Merz und Mühlhäuser finden. Auf Veranlassung des Hrn. E. Schmidt unternahm ich es, durch Darstellung verschiedener Derivate die β -Naphthoësäure näher zu charakterisiren; die erhaltenen Resultate theile ich in Folgendem mit.

Zur Darstellung der β -Naphthoësäure verfuhr ich nach der von Merz und Mühlhäuser (Zeitschr. f. Ch. VI, pag. 396) mitgetheilten Methode in der Weise, dass ich concentrirte Schwefelsäure auf Naphalin bei 150—160° acht Stunden lang einwirken liess. Es bildet sich bei dieser Temperatur im Wesentlichen β -Naphthalinschwefelsäure, die in das Natronsalz verwandelt wurde. Dieses Salz mit Cyankalium oder besser noch mit entwässertem gelben Blutlaugensalz in einem binörmigen Destillationsgefässe, welches mit einem weiten Condensations-

rohre und Wasser enthaltenden Flaschen verbunden ist, erhitzt, giebt ausser gasförmigen und festwerdenden Produkten ein je nach seiner grösseren oder geringeren Verunreinigung mehr oder weniger dickflüssiges, gelbes Oel, unreines Naphtalincyanid. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wurde das Cyanid in die Naphtoessäure verwandelt; durch Darstellung des Kalksalzes, welches von der β -Naphtoessäure äusserst schwer, von der α -Säure bei weitem leichter löslich ist, die Reindarstellung der β -Naphtoessäure vollzogene Zusammensetzung, Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften dieser Säure waren den von Merz und Mühlhäuser gemachten Angaben analog.

Ueber die von mir dargestellten Salze der β -Naphtoessäure sei Folgendes bemerkt. Das Kalisalz $C^{11}H^7O^2 + \frac{1}{2}H^2O$ krystallisirt in gelben, fettglänzenden Blättchen, ist hygroskopisch, in Wasser sehr leicht löslich, ebenfalls leicht löslich in Alkohol, aus dieser Lösung in Nadeln krystallisirend.

Das Natronsalz $C^{11}H^7O^2 Na + \frac{1}{2}H^2O$ ist in allen seinen Eigenschaften dem Kalisalze vollkommen analog.

Das Silbersalz $C^{11}H^7O^2 Ag$ bildet bei der Darstellung einen weissen, flockigen, amorphen Niederschlag.

Das Magnesiasalz $(C^{11}H^7O^2)^2 Mg + 5H^2O$, Kalksalz $(C^{11}H^7O^2)^2 Ca + 3H^2O$ und Barytsalz¹⁾ $(C^{11}H^7O^2)^2 Ba + 4H^2O$ verwittern schon beim Liegen an der Luft; ersteres krystallisirt in mikroskopischen Nadelchen, das zweite in prismatischen, drusenförmig-gruppirtten Krystallen, das dritte in kleinen weissen Nadeln oder aus verdünnterer Lösung in Blättchen; alle drei sind in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich oder nur in äusserst geringem Grade löslich.

Das β -Naphtoylchlorid $C^{10}H^7.CO.Cl$ stellte ich auf dieselbe Weise dar, wie Hofmann das α -Naphtoylchlorid dargestellt hatte, durch Destillation eines Gemisches von β -Naphtoessäure und Phosphor-pentachlorid. Es stellt in der Wärme eine klare, sehr wenig gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, die beim Abkühlen zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt. Diese Krystalle schmelzen bei 43° zu der erwähnten Flüssigkeit, welche bei $304 - 306^\circ$ siedet und sich ohne Zersetzung destilliren lässt. Das Chlorid löst sich unverändert in Aether, Chloroform und Benzol; mit Alkohol setzt es sich zu Salzsäure und β -naphtoësaurem Aethyläther, mit Wasser zu Salzsäure und β -Naphtoessäure um.

Durch Auflösen des β -Naphtoylchlorids in Methyl- resp. Aethylalkohol erhält man den β -naphtoësauren Methyl- resp. Aethyläther. Der β -naphtoësaure Methyläther $C^{10}H^7.CO.OCH^3$ bildet weisse, glänzende Krystallblättchen, die sich in Methylalkohol, ge-

¹⁾ Das Kali und Barytsalz waren schon von Merz und Mühlhäuser untersucht.

wöhnlichen Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht lösen. Sie schmelzen bei 77° zu einer klaren Flüssigkeit, die sich bei 290° destilliren lässt. Es hat dieser Aether einen angenehmen Fruchtgeruch, etwas an Erdbeeren erinnernd. Der β -naphthoësaure Aethyläther $C^{10}H^7 \cdot CO \cdot OC^2H^5$ ist eine bei $308-309^{\circ}$ siedende, ölige Flüssigkeit, die in Alkohol, Aether und Chloroform löslich ist; von Benzol wird dieser Aether in der Wärme ebenfalls klar gelöst, beim Erkalten aber trübt sich die Flüssigkeit. Bei Sommertemperatur bleibt der Aether vollkommen klar, bei eintretender Temperaturniedrigung aber scheiden sich in der Flüssigkeit kleine Krystallschüppchen aus, die schon durch die Wärme der Hand wieder schmelzen.

Wenn man ein Gemisch von β -Naphthoylchlorid und kohlenurem Ammoniak in einem Kochfläschchen einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so wirken die beiden Agentien so aufeinander ein, dass neben Chlorammonium β -Naphthamid $C^{10}H^7 \cdot CO \cdot NH^2$ entsteht. Dasselbe lässt sich mit kochendem Alkohol extrahiren, aus der alkoholischen Lösung erhält man es durch Niederschlagen mit Wasser. Das β -Naphthamid bildet aus Alkohol umkrystallisirt farblose Täfelchen, welche in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich sind; sie schmelzen bei 192° und sind bei höherer Temperatur ohne Zersetzung sublimirbar.

Lässt man auf diese Weise β -Naphthoylchlorid auf Harnstoffeinwirken, so erhält man den β -Naphthoylharnstoff $NN^2 \cdot CO \cdot NH \cdot C^{10}H^7 \cdot CO$. Diese Verbindung bildet mikroskopische Nadeln, die sich in Alkohol ziemlich schwer, schwerer noch in Chloroform, sehr schwer in Aether und Benzol lösen; ihr Schmelzpunkt liegt bei 215° , sie lassen sich nicht unzersetzt sublimiren.

Die den letzt genannten Verbindungen analogen Verbindungen des Anilins, Toluidins und Naphtylamins erhält man durch Zusammenbringen der Lösungen des β -Naphthoylchlorids und des Anilins resp. Toluidins und Naphtylamins in Benzol. Beim Vermischen der betreffenden Lösungen bildet sich unter Erwärmung sofort ein Krystallbrei, aus der betreffenden Verbindung bestehend, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten werden kann. Das β -Naphthoylanilid $C^{10}H^7 \cdot CO \cdot NH \cdot C^6H^5$ bildet glänzende Blättchen, die sich in Alkohol leicht, schwer in Aether lösen; von Chloroform und Benzol werden sie nur in der Wärme leicht gelöst, beim Erkalten scheidet sich das Gelöste zum grössten Theil wieder aus. Die Krystalle schmelzen bei 170° , höher erhitzt sublimiren sie unverändert in grossen, glänzenden Blättern. — Das β -Naphthoyltoluidid $C^{10}H^7 \cdot CO \cdot NH \cdot C^7H^7$ bildet seidenglänzende, farblose Nadeln, die sich in Alkohol und Chloroform leicht lösen, in Aether und Benzol sind sie schwer löslich; sie schmelzen bei 191° und sind ohne Zersetzung nicht sublimirbar. — Das β -Naphthoylnaphtylamid $C^{10}H^7 \cdot CO \cdot NH \cdot C^{10}H^7$

krystallisirt in sehr kleinen Nadeln, die im unreinen Zustande bläulich-violett, im reinen fast weiss erscheinen. Sie lösen sich in Alkohol, Chloroform und Benzol ziemlich leicht, in Aether schwer auf; die Lösungen sind schwach violett gefärbt. Die Krystalle schmelzen bei 157° ; beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem durchsichtigen Glaese. Die Verbindung lässt sich ohne Zersetzung nicht sublimiren.

Die Umständlichkeit der bisher angewandten Methode zur Darstellung der Naphtoëssäure, besonders im reinen Zustande, veranlasste mich Versuche anzustellen, um auf bequemere Weise zum Naphtalincyanid resp. zur Naphtoëssäure zu gelangen. Als Ausgangspunkt schien mir im Hinblick auf die von v. Richter mit Nitrobrombenzol und Cyankalium angestellten Versuche (diese Ber. IV. 22) das Nitronaphtalin sehr geeignet, welches sehr leicht und im reinen Zustande — allerdings vorläufig nur als α -Nitronaphtalin zu erhalten ist. Ich versuchte durch Zusammenschmelzen des Nitronaphtalins mit Cyankalium in Porzellantiegel eine Umsetzung zu erzielen, gelangte aber zu keinem Resultat. Ebenso wenig bekam ich Naphtoëssäure aus den mit Kalihydrat geknechten, alkoholischen Auszügen zweier Einwirkungsprodukte, die ich erhalten hatte dadurch, dass ich Nitronaphtalin und Cyankalium mit Alkohol übergossen in zugeschmolzene Röhren auf 100° resp. 200° erbitzt hatte. Vielleicht lässt sich eine Umsetzung dann erzielen, wenn neben der Nitrogruppe noch eine electronegative Gruppe vorhanden ist, wenn man also anstatt Nitronaphtalin ein Nitrobromnaphtalin anwendet.

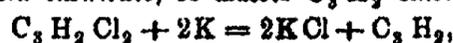
Um nachzuweisen, welcher Benzolkern bei der Oxydation der beiden isomeren Naphtoëssäuren zerstört werde, eventuell welche Tricarbonsäuren des Benzols entstehen, wenn der Kern oxydirt wird, in welchem kein Wasserstoffatom substituiert ist, kochte ich Proben von α - und β -Naphtoëssäure in essigsaurer Lösung mit Chromsäure mehrere Stunden. Die grün gefärbten Flüssigkeiten wurden mit Wasser verdünnt, mit Aether ausgeschüttelt, der abgehobene Aether verdunstet gelassen und die beiden Rückstände zwischen Uhrgläsern sublimirt. Es setzten sich bald in den oberen Uhrgläsern die Nadeln des Phtalsäureanhydrids an. Es war also der die Carboxylgruppe enthaltende Benzolkern des Naphtalins oxydirt, und dieser Versuch nicht geeignet, auf die Stellung der Carboxylgruppen in der α - und β -Naphtoëssäure schliessen zu lassen.

Universitätslaboratorium Halle a. d. S., Juli 1875.

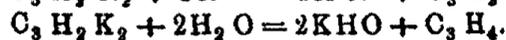
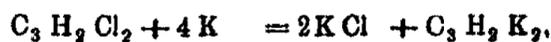
376. A. Pinner: Notiz über den Kohlenwasserstoff C_3H_2 .

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Im 12. Hefte der diesjährigen Berichte (S. 898) habe ich eine kurze Mittheilung über die Reaction metallischen Natriums auf Dichlorallylen gemacht, nach welcher die Einwirkung von Na auf $C_3H_2Cl_2$ in der Weise verlaufen sollte, dass $2NaCl$ und C_3H_2 entstünde. Ich habe damals Analysen des Bromadditionsprodukts zu diesem Kohlenwasserstoff veröffentlicht, welche den Wasserstoff als stets viel zu hoch gefunden documentirten. Es musste sich daher der Gedanke aufdrängen, dass wir es hier nicht mit einem Kohlenwasserstoff C_3H_2 , sondern C_3H_4 , Allylen oder einem diesem isomeren Stoff, zu thun haben. Um diese Frage zu entscheiden, habe ich vor Allem das Verhältniss des einwirkenden Natriums (oder Kaliums) zum Dichlorallylen in der Weise zu ermitteln gesucht, dass ich bei der Zersetzung des Einwirkungsprodukts durch Wasser das Alkali und das Chlor in der wässrigen Lösung bestimmte. Wenn nämlich auf 1 Mol. $C_3H_2Cl_2$, 1 Mol. K oder Na einwirkte, so musste C_3H_2 entstehen:



wenn dagegen 2 Mol. K auf ein $C_3H_2Cl_2$ einwirkten, so musste C_3H_4 in zwei auf einander folgenden Phasen der Reaction gebildet werden:



Nach der ersten Gleichung musste ich demnach Alkali und Chlor in der wässrigen Lösung in äquivalenten Mengen finden, nach der zweiten dagegen doppelt so viel Alkali als Chlor. Ich habe nun zwar stets mehr Alkali gefunden, als dem Chlor entspricht, aber bei weitem nicht die doppelte Menge. Folglich konnte der chemische Process nur nach der ersten Gleichung verlaufen.

Gleichwohl habe ich versucht, auch durch die Analyse des dreifach gebromten Zersetzungsprodukts, welches ich mir in etwas grösserer Menge darstellte, die eine oder die andere Formel festzustellen. Hier jedoch habe ich selbst bei sorgfältigst geleiteter Analyse stets zu viel Wasserstoff gefunden. Dieses Tribromid musste, wenn es von C_3H_2 sich ableitete, die Zusammensetzung C_3HBr_3 , wenn es dagegen von C_3H_4 derivirte, die Zusammensetzung $C_3H_3Br_3$ besitzen. Ich habe nun folgende Zahlen gefunden:

	Theorie für $C_3H_2Br_3$:	Versuch:	Theorie für $C_3H_3Br_3$:
C	12.9 pCt.	13.02 pCt., 12.91 pCt.,	13.0 pCt.
H	1.1 pCt.	1.15 pCt., 1.17 pCt.,	0.4 pCt.

Der Analyse zufolge müsste man daher unbedingt der Formel $C_3H_2Br_3$ den Vorzug geben.

Um der Entscheidung dieser Frage näher zu rücken, habe ich sogar nochmals das Dichlorallylen selbst, welches ich in grösserer Menge und in reinem Zustande besitze, der Analyse unterworfen. Meines Wissens ist nur eine Wasserstoffbestimmung von Herrn Judson (Berichte III, 789) publicirt worden, welcher 2.45 pCt. H gefunden hat, während der Formel $C_3H_2Cl_2$ 1.83 pCt. entsprechen. Ich selbst hatte schon im Jahre 1870 eine Analyse vom Dichlorallylen ausgeführt und beträchtlich mehr H darin gefunden. Daher habe ich den Gegenstand wieder aufgenommen, und in drei Analysen, von denen bei der dritten die Kohlenstoffbestimmung verloren ging, Werthe gefunden, die für das Zersetzungsprodukt des Crotonchlorals mehr die Formel $C_3H_4Cl_2$ als $C_3H_2Cl_2$ gelten lassen:

Theorie		Versuch:		Theorie	
für $C_3H_4Cl_2$:				für $C_3H_2Cl_2$:	
C	32.42	32.15 pCt.	31.96 pCt.	C	33.02 pCt.
H	3.60	3.60 pCt.	3.55 pCt.	H	1.83 pCt.

Diesen Analysen zufolge müsste man dem Zersetzungsprodukt des Crotonchlorals die Zusammensetzung $C_3H_4Cl_2$ zuschreiben. Allein dadurch ist man wiederum genöthigt, die Existenz des Crotonchlorals, für welches seiner Zeit der Wasserstoff ebenfalls viel zu hoch (um ca. 1 pCt.) gefunden worden ist, zu leugnen und das Produkt der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd als Butylchloral aufzufassen. Aus dem Crotonchloral jedoch, oder vielmehr dem Oxydationsprodukt desselben, der Trichlorcrotonsäure, hat Herr Sarnow die Crotonsäure dargestellt. So befinden wir uns denn hier in einem Dilemma, welches aufzulösen ich mir reserviren möchte. Ich habe nämlich erfahren, dass an verschiedenen Orten bereits Versuche angestellt werden sollen, die Existenz des Kohlenwasserstoffs C_3H_2 zu constatiren. Es ist daher Zweck dieser Notiz, die Bitte an meine Herren Collegen zu richten, vorläufig die Lösung dieses Knotens mir zu überlassen.

Berlin, 19. October 1875.

377. F. Muck: Zur Aufklärung.

(Eingegangen am 11. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Scheurer-Kestner macht in Nr. 18 der Comptes rendus (d. d. 10. Mai 1875) und Bulletin de la Société chimique de Paris t. XXIII, Nr. 10 (Sitzung vom 7. Mai) von seiner Entdeckung (!) Mittheilung, dass die in den gasförmigen Röstprodukten der Pyrite auftretenden Dämpfe SO_3 seien, und nicht, wie man (angeblich?) gewöhnlich glaubt, Schwefelsäure (hydrat), welches aus SO_2 durch

den oxydirenden Einfluss der Luft bei Gegenwart von Wasser entstanden sei. Nach Scheurer-Kestner's Versuchen entsteht das Anhydrid nicht beim Durchleiten von SO_2 und Luft durch ein glühendes Platinrohr, auch nicht beim Leiten von trockenem SO_2 über glühendes Fe_2O_3 , aber sofort beim Ueberleiten eines Gemenges von SO_2 und Luft über glühendes Eisenoxyd.

In einer vom December 1874 datirten Mittheilung in Fresenius' Zeitschrift f. anal. Chem. XIV. Jahrg., Heft 1 habe ich die bei Anwendung von A. Sauer's Schwefelbestimmungsmethode beobachtete Anhydridbildung beschrieben und auf die dadurch entstehenden Verluste und die Verminderung derselben aufmerksam gemacht. Ich citire daraus wörtlich:

„Die Bildung von SO_3 aus SO_2 und O findet bekanntlich bei Gegenwart von Eisenoxyd (wie von Platinschwamm) statt, und Coaks oder Steinkohlen, deren Schwefelgehalt wohl fast ausschliesslich von Schwefeleisen herrührt, hinterlassen eben deshalb besonders eisenoxydreiche Aschen. In seltenen Ausnahmefällen (bei stark verwitterten, ursprünglich schwefelkiesreichen Kohlen) könnte das Auftreten von SO_3 aus der Abröstung von Eisensulfaten zu erklären sein.“

Die in Rede stehende Anhydridbildung ist allerdings in manchen Lehrbüchern nicht erwähnt, ist aber „bekanntlich“ vor 23 Jahren von Wöhler beobachtet und ausführlich beschrieben worden (Ann. Ch. Ph. 82, 146; Jahresber. 1852, p. 339).

Dortselbst ist angegeben, dass sich SO_3 bildet:

1) Beim Ueberleiten eines getrockneten Gemenges von etwa 2 Vol. SO_2 und 1 Vol. O oder atmosphärischer Luft über zum schwachen Glühen erhitztes Oxyd (CuO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3). (Unbegrenzte Mengen der Gase scheinen durch diese Oxyde zu SO_3 vereinigt werden zu können. CuO wird beim Erhitzen in reinem SO_2 zu Oxydul, Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 , und die SO_2 -Dämpfe hören auf, sobald die Reduction innerhalb der angegebenen Grenze vollendet ist; Cr_2O_3 bleibt dabei unverändert.)

2) Beim Ueberleiten desselben Gasgemenges über schwammförmiges Kupfer; erst beim Erhitzen wird SO_3 gebildet, aber erst dann, wenn oberflächliche Oxydation des Kupfers stattgefunden hat.

3) Beim Ueberleiten des Gasgemenges über polirtes Platinblech, weit unter der Glühhitze, aber nicht bei gewöhnlicher Temperatur.

Beim Leiten des Gasgemenges mit Wasserdampf durch ein schwachglühendes Porcellanrohr bildet sich keine freie Schwefelsäure.

**378. C. Neubauer: Ueber die Erkennung mit Traubenzucker
gallisirter Weine.**

(Eingegangen am 15. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bei der Untersuchung einer grösseren Anzahl käuflicher Traubenzuckersorten, welche aus verschiedenen Fabriken des In- und Auslandes bezogen waren und deren Ergebnisse von mir seiner Zeit in den Annalen der Oenologie Bd. 5 publicirt wurden, fand ich, dass 10procentige Lösungen dieser Präparate, die durchschnittlich 18 pCt. Wasser enthielten, eine stärkere Rechtsdrehung der Polarisationssebene zeigten, als wie sie einer Lösung von reinem, trockenem Traubenzucker zukommt. Diese, die Polarisationssebene stärker als der reine Traubenzucker nach rechts drehende Substanz ist kein Dextrin, sondern ein zwischen dem Dextrin und dem Zucker liegendes, zur Zeit noch unbekanntes Zwischenglied, welches aber der Gährung widersteht und sich auch nach beendeter Gährung durch eine starke Rechtsdrehung auszeichnet.

In der That, lässt man käuflichen Traubenzucker in 10procentiger Lösung, nach Zusatz einer genügenden Menge frischer Bierhefe, vollständig vergähren, filtrirt und dampft ein, so resultirt schliesslich eine nicht unbedeutende Menge eines braunen Syrups von widerlichem Geschmack, der aber durch starke Rechtsdrehung ausgezeichnet ist. 50 CC. eines solchen Syrups auf 250 CC. verdünnt, zeigten nach der Behandlung mit Thierkohle, in einer 100^{mm} langen Röhre mit dem Polaristrobometer von Wild untersucht, eine Rechtsdrehung von + 8.4°.

Nach meinen Untersuchungen enthalten die käuflichen Traubenzucker, wie sie augenblicklich der Handel liefert, im Mittel von 13 verschiedenen Analysen, 18—20 pCt. dieser der Gährung widerstehenden, die Polarisationssebene stark nach rechts drehenden Substanz.

Hiernach lag die Vermuthung nahe, dass diese unvergärbaren Stoffe der käuflichen Traubenzucker, da sie durch ihr optisches Verhalten genügend charakterisirt sind, ein unzweideutiges Merkmal abgeben könnten um einen Naturwein von einem mit Traubenzucker gallisirten, mit Sicherheit zu unterscheiden. Diese Vermuthung hat sich mir bis jetzt vollständig bestätigt.

Ich hebe zunächst hervor, dass von sämmtlichen Traubenmostsorten, die ich seit dem Jahre 1868 in Händen gehabt habe, und diese beziffern sich nach hunderten, auch nicht eine einzige die Polarisationssebene des Lichtes nach rechts drehte. Bei einem Zuckergehalt von 14—20 pCt. fand sich durchschnittlich, bei der Untersuchung im Ventzke-Soleil'schen Apparat, eine Linksdrehung von 5 bis 7.8°, was bekanntlich darin seinen Grund hat, dass in Traubenmost der Zucker zum Theil als Dextrose, zum Theil als Le-

vulose enthalten ist und letztere ja durch ein stärkeres Molekular-
drehungsvermögen und zwar nach links, ausgezeichnet ist.

Lässt man solche Moste mittlerer Jahrgänge vergähren, so resul-
tirt schliesslich ein Wein, dessen Drehungsvermögen nahezu 0 ist oder
höchstens $+ 0.1$ bis 0.3° rechts beträgt.

Ganz anders stellt sich die Sache bei den Ausleseweinen vorzüg-
licher Jahrgänge wie 1858, 1861, 1862, 1868 etc. Auch hier zeigt
der Most bei einem Zuckergehalt von 26—28 pCt. eine starke Dre-
hung der Polarisationssebene nach links, aber schliesslich resultirt nach
beendeter Gährung ein Wein, der von der zum Theil unvergohren
gebliebenen Levulose stets eine starke Drehung nach links behält.
Ich habe in dieser Richtung 15 verschiedene Ausleseweine aus dem
Rheingau und von der Haardt untersucht, die mit 15—30 Mark
pro Flasche bezahlt worden und zu den edelsten Gewächsen dieses
Jahrhunderts gehören, aber auch nicht ein einziger zeigte Rechts-
drehung; sämtliche ohne Ausnahme lenkten, mit einem Zuckergehalt
(Levulose) von 4—15 pCt., die Polarisationssebene bei der Unter-
suchung mit dem Polaristrobometer von Wild in 100^{mm} langer Röhre
um $- 2.4$ bis $- 7^{\circ}$ nach links ab.

Vergleicht man nun hiermit das optische Verhalten der mit käuf-
lichem Traubenzucker gällisirten Weine, so wird man in allen Fällen,
gleichgültig ob noch unvergohrener Zucker vorhanden ist oder nicht,
einen verhältnissmässig hohen Extractgehalt finden, und sämtliche
derartige Weine zeigen, in gleicher Weise untersucht, eine mehr oder
weniger starke Rechtsdrehung der Polarisationssebene, die nicht
selten bei 100^{mm} langer Schicht $3-5^{\circ}$ beträgt und auf Rechnung
jener unvergärbaren Substanzen der käuflichen Traubenzucker zu
setzen ist.

Ich habe sowohl bei selbst gällisirten Weinen als auch bei käuf-
lichen Waaren diese Methode bis jetzt als zuverlässig bewährt gefun-
den, lieb würde es mir aber sein, wenn auch von anderer Seite Un-
tersuchungen in angegebener Weise angestellt würden.

Sobald mir auch noch die Erfahrungen dieses Herbstes zur Ver-
fügung stehen, werde ich die sehr ausführliche Untersuchung mit allen
analytischen Belegen der Oeffentlichkeit übergeben.

Wiesbaden im October 1875.

379. A. Billiet und E. Ador: Ueber die Constitution des Benzols.
(Eingegangen am 23. Octbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Wir haben in den Additionsprodukten des Benzols die Halogene
durch die Gruppe COOH zu ersetzen gesucht, um auf eine der be-
kaunten zweibasischen Säuren zu gelangen, was gezeigt haben würde,

auf welche Weise sich die Atome von den Halogenen dem Benzol hinzuaddirt hätten und folglich, welche Kohlenstoffatome mit einander doppelt verbunden wären. Wir haben vergeblich versucht, die Additionsprodukte des Benzols, sei es von Chlor oder Brom, rein zu erhalten, da sie wenig beständig sind; wenn man sie der Destillation unterwirft, so entwickelt sich reichlich HCl resp. HBr, selbst wenn man im luftverdünnten Raum destillirt. Aufgelöst in einem grossen Ueberschuss von Benzol, zersetzen sie sich schnell unter Schwärzung. Wir haben alle Methoden versucht, um die Chloradditionsprodukte zu erhalten. Die beste besteht darin, Chlor unter Einwirkung des Sonnenlichts auf abgekühltes Benzol einwirken zu lassen, ohne Zusatz von Jod; aber man erhält grösstentheils Hexachlorbenzol und sehr wenig intermediäre Additionsprodukte, die beim Weiterverarbeiten keine Bi- oder Tetracarbonsäuren geben. Wir haben desswegen die Chloradditionsprodukte aufgegeben.

Die beste Methode zur Darstellung der Bromadditionsprodukte besteht in der Einwirkung von Brom auf beinahe bis zur Krystallisation abgekühltes Benzol im Sonnenlichte. 200 Gr. Benzol absorbiren ziemlich rasch 6 Gr. Brom, ohne dabei viel Bromwasserstoff zu entwickeln. Das so erhaltene Produkt wird sogleich mehrmals mit Wasser gewaschen, decantirt, über Chlorcalcium getrocknet und am folgenden Tage verbraucht.

Nachdem wir die verschiedenen Methoden versucht hatten, um Chlor resp. Brom durch Methyl oder Aethyl zu ersetzen, blieben wir bei der Einwirkung des Zinkäthyls stehen. Zu 200 Gr., in der Kälte mit 6 Gr. Brom, bromirtem Benzol wurden $4\frac{1}{2}$ Gr. Zinkäthyl zugefügt. Die Reaction verläuft in der Kälte sehr langsam. Man erhitzt während 20 Stunden zum Sieden, destillirt das Benzol ab und hört auf zu destilliren, wenn das Thermometer auf 110° gestiegen ist. Man oxydirt nun den Rückstand, indem man ihn mit der gewöhnlichen Mischung von chromsaurem Kali, Schwefelsäure und Wasser während 36 Stunden zum Sieden erhitzt; das noch nicht oxydirte Oel wird mit Wasserdämpfen überdestillirt und wieder oxydirt, dann wird kalt filtrirt. Aether zieht in dem Filtrat nur etwas Benzoësäure und Isophthalsäure, aber keine Phtalsäure aus. Der auf dem Filter bleibende Rückstand wird mit verdünnter Natronlauge gekocht, vom abgeschiedenen Chromoxyd filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, wodurch ein amorphes, gelbliches Pulver gefällt wird, welches 5 Säuren enthält. Dieselben werden nun mit Wasser gekocht, um die Benzoësäure vollständig auszutreiben, und dann heiss filtrirt. Was sich aufgelöst hat, ist beinahe reine Isophthalsäure, welche nach dem Auskrystallisiren von Neuem 2 Mal in ungenügender Menge Wasser gelöst wird, um sie von den Brombenzoësäuren vollständig zu trennen. Man erhält nun eine weisse, amorphe Säure, welche sublimirbar ist,

über 280° schmilzt und kein Brom enthält. Das Barytsalz derselben ist sehr löslich und krystallisirt in Form von Nadeln. In der Mutterlauge der Isophtalsäure zieht Aether nur eine sehr geringe Säuremenge aus, deren Schmelzpunkt über 280° liegt. Es sind somit keine Spuren von Phtalsäure vorhanden.

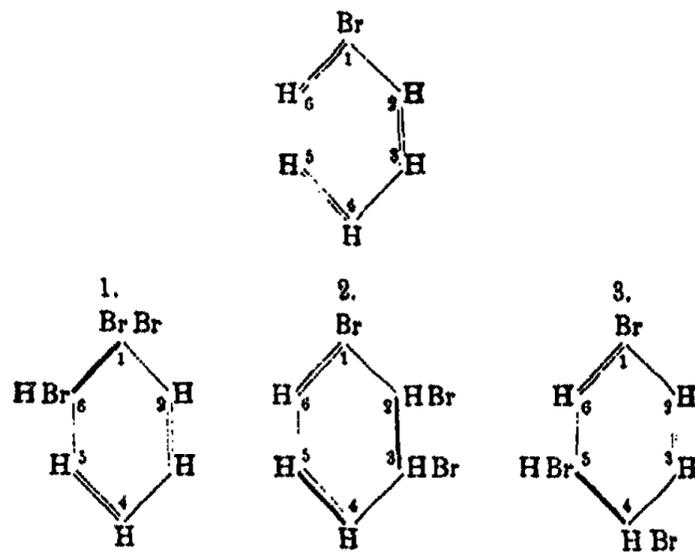
Die Säuren, welche sich in Wasser nicht lösen, werden mit Aether behandelt, welcher die 2 Brombenzoësäuren auflöst, während eine amorphe, gelbliche Säure zurückbleibt, die kein Brom enthält. Dieselbe sublimirt theilweise über 300°, ohne zu schmelzen. Ihr Barytsalz ist in Wasser sehr schwer löslich. — Wird der Aether abgedampft, so erhält man einen bromhaltigen Rückstand, der bei 170° unvollkommen, dagegen vollständig bei 280° schmilzt. Man löst ihn in Ammoniak auf, verjagt den Ueberschuss, fällt mit Chlorbarium und filtrirt. In dem angesäuerten Filtrat nimmt Aether nur Spuren einer Säure auf. Das Barytsalz wird mit heissem Wasser behandelt. Das zuerst Gelöste angesäuert, giebt eine Säure, die schlecht bei 160° schmilzt.

Durch diese Reaction bekommen wir also Benzoësäure, die von Monobrombenzol herrührt, 2 Monobrombenzoësäuren, über 160° schmelzend, Isophtalsäure und Terephtalsäure, die von 2 Monobrombenzolen 1,3 und 1,4 herrühren, aber keine Spuren von Monobrombenzoësäure 1,2, Schmp. 137.5, oder von Phtalsäure. Dieses unerwartete Resultat lässt sich jedoch mit der Theorie von Kekulé in Einklang bringen. Offenbar haben wir kein Dibrombenzol 1,2 unter den Händen gehabt, das mit Zinkäthyl Biäthylbenzolhydrür und durch Oxydation Hydrophhtalsäure oder wenigstens Phtalsäure hätte geben sollen; der directe Beweis fehlt also noch.

Wir dachten zuerst, dass wir beim Bromiren des Benzols 2 isomere Dibrombenzole und nicht Additionsprodukte erhalten hätten. Bedenkt man jedoch die niedrige Temperatur, bei der wir operirten, ungefähr 5°, andererseits auch die geringe Menge Brom, die angewandt wurde, wie auch die kurze Zeit, während der die Einwirkung stattfand, so scheint es unwahrscheinlich. Ferner ist das Dibrombenzol 1,3 nie direct durch Bromirung des Benzols erhalten worden, während neben Dibrombenzol 1,4 Dibrombenzol 1,2 gebildet wird, welches Phtalsäure hätte geben sollen, die wir aber nicht erhielten. Indessen machten wir einige Versuche, um uns zu überzeugen, dass wir nicht bromirte Substitutionsprodukte in Benzol aufgelöst erhielten. Erstens, beim Destilliren des erhaltenen Produktes entwickelte sich reichlich Bromwasserstoff, was nicht stattfinden würde, wenn nur Substitutionsprodukte vorhanden wären. Zweitens, beim Behandeln der Produkte mit alkoholischer Kalilösung in der Wärme, wobei die Additionsprodukte zerstört werden, und dann bei der Behandlung des wieder abgeschiedenen Oels mit Zinkäthyl und nachheriger Oxydation

erhielten wir nur Benzoesäure und keine Bicarbonsäure. Schliesslich haben wir uns direct überzeugt, dass weder das feste Bibrombenzol 1, 4 Schmp. 89°, noch das durch Bibromanilin erhaltene Bibrombenzol 1, 3, Siedep. 215—220°, Terephthal- resp. Isophthalsäure gaben. Wir können ferner noch beifügen, dass Meyer und Stüber (Ann. der Chemie u. Pharm. 165, 171) ohne Erfolg die Methode von Fittig zum Methyliren oder Aethyliren der Bibrombenzole angewandt haben, während wir bei Behandlung von einer gewissen Menge Bromadditionsprodukte des Benzols mit Jodäthyl und Natrium und nachheriger Oxydation ein Gemisch von Terephthal- und Isophthalsäure erhielten. Aus dem Vorhergesagten glauben wir behaupten zu können, dass wir keine Substitutionsprodukte, wohl aber Additionsprodukte hatten.

Aber wie kommt es denn, dass man Terephthal- und Isophthalsäure in merklich gleicher Menge erhält? Keine Formel des Benzols kann uns darüber genügenden Aufschluss geben, aber man kann es doch wie uns scheint, ganz gut mit der Theorie von Kekulé in Einklang bringen, wenn man annimmt, dass sich dem Monobrombenzol im Entstehungsmomente 2 Bromatome addiren, was auch erklärt, warum man nur eine geringe Menge Säure erhält. Gewiss bilden sich auch Additionsprodukte des Benzols 1, 2, aber in ganz unbedeutender Quantität, und sie verlieren leicht 1 Mol. Bromwasserstoff. Dieselben geben auch bei der nachherigen Behandlung nur Benzoesäure. Wenn man bei dieser Hypothese von der Formel von Kekulé ausgeht, so könnte sich das Brom auf 3 verschiedene Weisen addiren, wie folgende Formeln zeigen:



Man kann ganz gut annehmen, dass beim Erhitzen auf dem Wasserbade sich 1 Mol. HBr abspaltet und dass man Bibrombenzole

erhält, welche im Entstehungsmoment auf das Zinkäthyl einwirken oder auf Jodäthyl in Gegenwart von Natrium. Nach der Formel 1 würde man einen Kohlenwasserstoff erhalten, der durch Oxydation nur Phtalsäure 1,2 geben könnte, nach der Formel 2 würde man Phtal- und Isophtalsäure erhalten und endlich nach der Formel 3 würden sich nur Terephtal- und Isophtalsäure bilden und keine Phtalsäure. Somit würden sich die 2 Atome Brom an den 2 Kohlenstoffatomen, die am weitesten von den schon bromirten stehen, addirt haben, und diese Addition hätte wohl an den 2 benachbarten Kohlenstoffatomen stattgefunden. Wir glauben, dass keine andere Formel dieser Reaction Rechnung tragen kann. Aber andererseits, wenn sich die Sache so verhält, wie kommt es, dass wenn das Benzol weiter bromirt wird, man Bibrombenzol 1,2, Siedep. 219°, als Nebenprodukt (Mononitroderivat Schmp. 58°) und als Hauptprodukt Bibrombenzol 1,4, Schmp. 89° (Mononitroderivat Schmp. 84°), und kein Bibrombenzol 1,3 erhält. Muss man annehmen, dass das Bibrombenzol von Riese 1,3 ist, was aber die Arbeiten von Meyer und Stüber zu widerlegen scheinen, oder ist die Einwirkung von Brom auf Benzol in der Wärme nicht dieselbe, als in der Kälte, und rühren die Substitutionsprodukte von der Zersetzung von Additionsprodukten nicht her?

Um diese Frage theilweise zu lösen, sind wir im Begriff zu versuchen, das Bibrombenzol 1,2 synthetisch darzustellen. Wir versuchen, das Nitrobrombenzol 1,4, Schmp. 125°, zu bromiren. Wenn es gehen sollte, so würde sich wahrscheinlich das zweite Atom Brom an die Seite des schon im Molekül vorhandenen legen und dann beim Ersetzen der Gruppe NO_2 durch Wasserstoff würden wir das Bibrombenzol 1,2 erhalten. Leider reagirt Brom auf Nitrobenzol erst gegen 200° und die Reaction ist nicht eine einseitige, man bekommt verschiedene Bromprodukte, die wir noch nicht isolirt haben. Wir haben auch versucht, die Gruppe NO_2 im Nitrobrombenzol 1,2, Schmelzp. 37°, durch Brom zu ersetzen, indem wir Nitrobrombenzol mit Benzoëssäure und Brom im zugeschmolzenen Glasrohr auf 220° erhitzen. Nach der Entfernung des überschüssigen Broms, der Benzoëssäure und der Brombenzoëssäure mittelst Natronlauge erhielten wir ein Oel, dessen grösster Theil von 215—230° siedet und das kein Stickstoff enthält. Wir sind im Begriff, dasselbe weiter zu untersuchen. — Endlich wollen wir noch versuchen, durch die bromirten Phenylendiamine zu dem Bibrombenzol 1,2 zu gelangen.

Genf, den 20. Octbr. 1875.

380. E. Mulder: Ueber Uroxansäure und Allantoxansäure.

(Eingegangen am 25. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Strecker bekam durch Auflösen von Harnsäure in Kalilauge, und indem er diese Auflösung unter dem Einfluss kohlenstofffreier Luft sich selbst überliess, nach Fällung mit Essigsäure ein Kaliumsalz der durch ihn entdeckten Oxonsäure: $C_4H_6N_3O_4$, so auch Medicus¹⁾, der diese Arbeit Strecker's nach dessen Tode veröffentlichte und erweiterte. Medicus erlangte auf diesem Wege einmal eine Kaliumverbindung eines anderen Körpers, durch Strecker von Oxonsäure abgeleitet, nämlich von Glyoxylharnstoff: $C_3H_4N_2O_3$. Es ist merkwürdig, dass ich früher augenscheinlich dieselbe Methode zur Darstellung von Uroxansäure²⁾ anwendete. Beim ersten Versuch wurde Harnsäure in verdünnter Kalilauge gelöst und die Lösung in ein Fläschchen gefüllt, das zur Abhaltung von Kohlensäure mit einem mit Stückchen Kaliumhydroxyd gefüllten Röhrchen versehen war. Nach drei Monaten war die Harnsäure zersetzt, und wurde die Lösung allmählig mit Essigsäure sauer gemacht, sodann etwas Alkohol zugefügt, wodurch eine gallertartige, nach dem Trocknen zwischen Filtrirpapier schön seidenglänzende Masse abgeschieden wurde. Bei dieser Bereitung waren keine Proportionen aufgezeichnet worden, wohl aber bei der folgenden, wobei von 100 Gr. Harnsäure ausgegangen, 1200 CC. Wasser und 310 Gr. Kalilauge von 1.34 spec. Gew. hinzugefügt und die Lösung wie früher behandelt wurde. Nach einem halben Jahre (es war im Winter) war die Harnsäure nicht merklich zersetzt, und wurde der Lösung 1200 CC. Wasser und ferner 310 Gr. Kalilauge wie oben zugefügt. Ein Theil (A) dieser Lösung wurde in eine darauf zugeschmolzene Glasröhre gethan (siehe später). Nach Verlauf von fünf Monaten war die Harnsäure in der Flasche ganz zersetzt und wurde mit Essigsäure und Alkohol ein Körper erhalten, welcher sich wie der beim ersten Versuch erhaltene verhielt, in beiden Fällen ausgehend von beliebigen Quantitäten Harnsäure, Kaliumhydroxyd und Wasser, während die 100 Gr. Harnsäure ungefähr 40 Gr. eines Salzes gaben, welches sich wie uroxansaures Kalium verhält. Es ist nämlich in Blättchen krystallisirt, ziemlich löslich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, während die Lösung mit Salzsäure (nicht mit Essigsäure) eine krystallinische Abscheidung gab, wobei keine Kohlensäure frei wird, dagegen wohl bei Erwärmen. Auf 100 Gew. Th. wurden an Kalium gefunden (das Salz war mit Vorbedacht nicht umkrystallisirt):

		Staedeler.	Strecker.
Kalium	21.2	21.8	21.6—21.5.

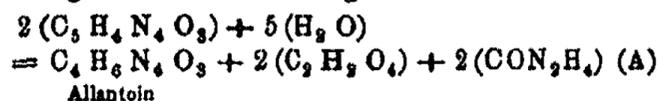
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 176, 280.²⁾ Diese Ber. VI, 1010.

Das Mitgetheilte kann aufs Neue als Beitrag dienen, hervorzuheben, wie sehr es erwünscht ist besonders bei Reactionen, die sehr zusammengesetzt sein können, Proportionen anzugeben.

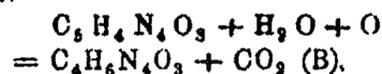
Die Lösung der Harnsäure in der Glasröhre (A) war ganz unverändert geblieben, als die Harnsäure in der Flasche ganz zersetzt war, eine schlagende Controle für Strecker's Analysen von Uroxansäure und deren Salzen, woraus er ableitete, dass Harnsäure unter genannten Umständen nicht nur Wasser, sondern auch Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Aus diesem Versuch geht zugleich hervor, dass kein Wasser ohne freien Sauerstoff zu Harnsäure addirt werden kann.

Allantoxansäure.

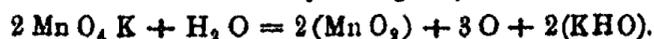
Früher ¹⁾ wurde in Bezug auf die bekannten Thatsachen durch mich die folgende Formel vertheidigt:



gegen die Formel:



die wiewohl einfacher, nicht mit den bekannten Thatsachen in Uebereinstimmung war. Die Entdeckung der Allantoxansäure in meinem Laboratorium, mit rothem Blutlaugensalz und Kaliumhydroxyd aus Allantoin erhalten, machte das Auftreten von Nebenprodukten bei der Oxydation von Harnsäure unter Bildung von Allantoin nicht unwahrscheinlich. Für Bleihydroxyd schien jedoch zu dieser Annahme kein Anlass zu bestehen, da dieses auf Allantoin weder bei gewöhnlicher Temperatur noch sogar bei Erwärmung merklich einwirkt, dagegen wohl für rothes Blutlaugensalz und Kaliumhydroxyd, womit denn auch relativ wenig Allantoin erzielt wird. Deshalb nahm ich mit Interesse von den Untersuchungen von Claus ²⁾ Kenntniss, der aus Harnsäure mit Kaliumpermanganat und Kaliumhydroxyd so zu sagen die theoretische Quantität Allantoin bekam nach der Formel (B). Dies gab Anlass, mit Hrn. de Graaf das Verhalten dieser Körper zu Allantoin kennen zu lernen. Zu 1 Gew. Th. fein zertheiltem Allantoin wurde ein wenig Wasser gefügt, alsdann 22 Gew. Th. Kalilauge von 1.1 spec. Gew., dazu allmählig 2.668 Gr. in wenig Wasser gelöstes Kaliumpermanganat und 14 Gr. obiger Kalilauge also auf 3 Mol. Allantoin 2 Mol. Kaliumpermanganat):

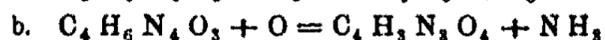
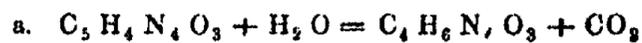


¹⁾ Scheik. Aant. II, 50.

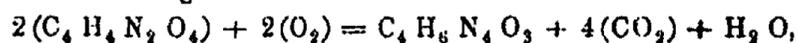
²⁾ Diese Ber. VII, 226.

Allantoin wurde vergleichsweise leicht oxydirt und nach Filtration zum Filtrat Essigsäure gefügt, bis nach jedesmaligem Stehen während einiger Zeit nichts mehr abgesetzt wurde. Das abgesetzte Salz, mit Alkohol von 60 pCt. gewaschen, bildete in trockenem Zustand eine seidenglänzende Masse, und wurden für den Kaliumgehalt 19.8 pCt. gefunden, während allantoxansaures Kalium $C_4N_3H_2KO_4$ 20 pCt. fordert. Kaliumpermanganat liefert eine ausgezeichnete Methode zur Bereitung der Allantoxansäure.

Als von Harnsäure ausgegangen und die Quantität MnO_4K so genommen wurde, dass der nöthige Sauerstoff zur Verfügung war, um den Formeln:

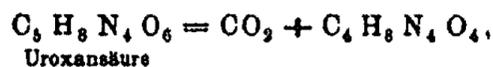


zu entsprechen, misslang die Bereitung von allantoxansaurem Kalium. Ich wünsche nun hieraus keine bestimmte Folgerung zu ziehen, und hoffe im Gegentheil, dass die einfachere Formel (B) die rechte ist. Die Versuche von Gibbs¹⁾, nach welchem Dialursäure und salpetrige Säure Allantoin geben würden:



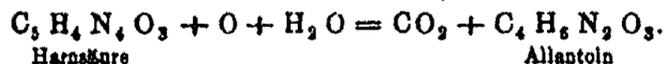
werden jedoch näher geprüft werden müssen, da sie mit der Formel (B) schwer in Uebereinstimmung zu bringen sind.

Im Anschluss an diese Sache sei achliesslich erwähnt, dass die Uroxansäure mit Wasser bei ungefähr 60° zersetzt wird. Die Zersetzung wurde in einem Retörtchen mit Vorlage vorgenommen, worin kein Ammoniak condensirt wurde. Die Auflösung in der Retorte trocknete nach der Zersetzung zu einer klebrigen, in Wasser mit saurer Reaction löslichen Masse ein, und bildete ein Bleisalz, dessen Bleigehalt dem des allantoinösen Bleis sehr nahe kommt:



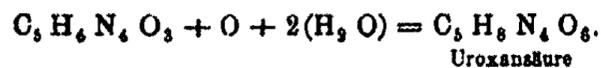
Uroxansäure

welche Reaction sehr für die Formel (B) sprechen würde:



Harnsäure

Allantoin



Uroxansäure

Utrecht, den 22. October 1875.

¹⁾Diese Ber. II, 841.

381. V. Merz: Ueber das Titan.

(Eingegangen am 25. October; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In ihrer Arbeit über das Bunsens'sche Escalorimeter gedenken die Herren Schuller und Wartha¹⁾ auch zweier einst von mir dargestellter Titaupräparate — nämlich des Titans und Fluortitankaliums²⁾, denen ein starker Stickstoffgehalt zugeschrieben wird. Hinsichtlich des metallischen Titans wird ohne näheres Eingehen gesagt: „Das Material zu den Versuchen war seiner Zeit von Herrn Prof. V. Merz nach der von ihm beschriebenen Methode dargestellt.“ Nun habe ich in der besüglichen Abhandlung zweier Methoden gedacht, der bekannten Methode von Wöhler³⁾ und eines Verfahrens, wobei das Titan aus Zink abgeschieden wird. Das so gewonnene Metall war allerdings, wie ich mich später überzeigte, in einigen Fällen wegen Bleispuren im Zink nicht ganz bleifrei, von Stickstoff kann indessen nicht die Rede sein. Es bleibt also nur das Wöhler'sche Verfahren und hierauf bezüglich wird von mir l. c. gesagt:

„Das metallische Titan wurde von Wöhler durch Erhitzen von Fluortitankalium mit Kalium dargestellt und als dunkelgraues Pulver beschrieben, welches bei 100° Wasser zersetzt und von warmer Salzsäure lebhaft gelöst wird. Mit dieser Angabe stimmte das Titan, wie ich es erhielt, bis auf die fast schwarze Farbe völlig überein.“

Durch mündliche Mittheilung des Herrn Prof. Wartha zu Anfang September bin ich sicher, dass nur dieser Passus gemeint sein kann. Ich will hier beifügen, dass für Kalium das wohlfeilere Natrium genommen und übrigens unter einer Kochsalzdecke gearbeitet wurde; ich habe ferner die obern Partien im Reactionstiegel als offenbar weniger zulässig gesondert, so dass die untern Partien dasjenige Präparat gaben, auf welches das eben Gesagte Bezug hat. Die Eigenschaften des Titans lassen übrigens voraussehen, dass dieses ohne vollständigen Luftausschluss (durch Wasserstoff oder durch Operiren in einer evacuirten und allenfallens wie bei der Stickstoffbestimmung nach Bunsen in Gyps eingebetteten Röhre) schwerlich rein zu haben sein wird; von 34 pCt. Stickstoff kann übrigens auch an der Oberfläche wohl kaum die Rede sein.

Mir war ein Gehalt des Titans an Stickstoff keineswegs unbekannt, auch habe ich es nie ganz frei von Natrium erhalten können; diese Beobachtungen fehlen in der angeführten kurzen Notiz, weil ich damals vorhatte, weiter über das Titan so namentlich auch über seine Dar-

¹⁾ Diese Ber. VIII, 1015.

²⁾ Untersuchungen über das Titan u. s. w. Inaugural-Dissertation, Zürich, 1864. Vierteljahrsschrift der naturforschenden Ges. in Zürich, 1864, 88.

Journ. für pract. Chem. 99, 175.

Ann. d. Chem. u. Pharm. 118, 248.

stellung bei Luftabschluss zu arbeiten und dann der obigen Verhältnisse zu gedenken. Wie es übrigens nun kommt, dass mir eine Methode zugeschrieben wird, die zwar nicht mir gehört, jedoch angeblich nahezu reines Stickstofftitan ergeben haben soll, ist wohl sehr befremdend.

Auch das von mir benutzte Fluoritankalium soll nicht wenig Stickstoff resp. Ammoniak enthalten haben. Da ich nun noch einen ziemlichen Vorrath von jenem Fluoritankalium besitze, so habe ich diese Verbindung jetzt nachträglich auf Ammoniak geprüft.

Um zunächst das mögliche Vorkommen von Ammoniak im Fluoritankalium zu erklären, muss ich an das von mir benutzte Verfahren erinnern. Die hartnäckigste Verunreinigung des Fluoritankaliums (aus Rutil) sind sehr kleine Mengen einer Eisenverbindung; man kann sie durch öfteres Umkrystallisiren sicher entfernen. arbeitet man indessen in grösserem Maassstabe, so macht sich das öftere Umkrystallisiren wegen der geringen Löslichkeit des Fluoritankaliums sehr beschwerlich.

Ich habe statt dessen das Eisen (bei zuvoriger Benutzung von Bleigefässen für die Operationen mit Flusssäure gewöhnlich auch etwas Blei) durch möglichst wenig überschüssiges Schwefelammonium entfernt, das heisse Filtrat mit Salzsäure versetzt und ausschliessen gelassen, dann die Krystalle ausgewaschen, wiederholt in Wasser zerrührt und jedesmal scharf abgepresst. Die Möglichkeit eines Ammoniakgehaltes lag nicht gerade nahe und wurde auch in der That nicht in Betracht gezogen. Ich erwartete nunmehr wenigstens etwas Ammoniak zu finden, die gewöhnlichen Reactionen ergaben indessen auch nicht die geringste Spur davon. Herr Prof. Weith, welcher so freundlich war, als Unbetheiligter dieselbe Prüfung vorzunehmen, hat ebenso das totale Fehlen von Ammoniak constatirt. Die Angabe des Herrn Prof. Wartha, dass das von mir benutzte Fluoritankalium ammoniakhaltig bezügl. ammoniakreich gewesen sei, ist somit absolut falsch.

Zur Erklärung der Widersprüche muss ich hier beifügen, dass Herr Prof. Wartha nie ein Titanpräparat von mir erhalten hat; wenn er nun dergleichen auf uncontrolirte Weise bekommen hat, so kann ich selbstverständlich für Missgriffe nicht einstehen.

Ich will hier beiläufig noch auf eine kleine Abweichung in meiner Abhandlung in der Zeitschr. der hiesigen naturforschenden Gesellschaft 1864, 82 und im Journ. für pract. Chem. Bd. 99, 161 hinweisen; sie wurde durch Herrn Prof. Städeler ohne mein Wissen bei Einsendung der Abhandlung in die letztere Zeitschrift aufgenommen, ist indessen nicht statthaft.

Nach der Angabe im Journ. für pract. Chem. werden reichliche Mengen von Titansäure erhalten, wenn man saures titansaures Kali

(wie es beim Ausziehen einer Schmelze von geschlämtem Rutil und kohlenurem Kali mit Wasser hinterbleibt) in concentrirter Salzsäure löst, die Lösung unter Zusatz v Wasser kocht, die sich abscheidende weisse Titansäure mit heissen Wasser wäscht, dann trocknet und glüht. Dagegen heisst es in der Zeitschrift: Man solle das saure titansaure Kali mit concentrirter Salzsäure schliesslich unter Zusatz von Wasser kochen, die zurückbleibende weisse Titansäure auswaschen u. s. w. Die Verschiedenheit ist nicht ohne Bolang, da die aus der salzsauren Lösung durch Kochen abgeschiedene Titansäure sich schwer behandeln lässt, so z. B. bei Anwendung von reinem Wasser milchig durch's Filter geht. Wird dagegen mit conc. Salzsäure u. s. w. erhitzt, so hinterbleibt die Titansäure als weisser, dichter Rückstand, dessen weitere Verarbeitung keine Schwierigkeiten bietet.

382. F. Krafft und V. Merz: Ueber Reactionsverhältnis einiger Kohlenwasserstoffe bei durchgreifender Chlorirung.

(Eingegangen am 25. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Versuche, welche angestellt wurden um die Einwirkung des Chlors auf Kohlenwasserstoffe bis zur Erschöpfung einer näheren Prüfung zu unterwerfen, haben, wie dies bereits in einer kurzen Notiz¹⁾ angegeben wurde, gezeigt, dass Kohlenwasserstoffe der fetten und aromatischen Reihe durch das genannte Agens bei höherer Temperatur Spaltung erleiden. In Folgendem gestatten wir uns, die in dieser Richtung gewonnenen Resultate etwas ausführlicher mitzutheilen.

Propan.

Leitet man einen getrockneten Chlorstrom durch Propylchlorür vom Siedepunkt 46.5°, welches mit Jod versetzt ist, so scheidet sich sofort Dreifachchlorjod aus, auf den Kohlenwasserstoff scheint auch bei anhaltendem Durchleiten des Chlors keine tiefergehende Einwirkung stattzufinden. Um daher vom Propylchlorür zu höher gechlorten Derivaten des Propans zu gelangen, muss man dasselbe in Einschmelzröhren mit Chlorjod zunächst auf etwa 100° und dann allmählig auf höhere Temperaturen bis etwa 200° erhitzen. Nach einer jedesmaligen mehrstündigen Einwirkung des Chlorjods wird die gebildete Chlorwasserstoffsäure ausgelassen, die Spitze des Rohrs abgesprengt und durch Einleiten eines raschen Chlorstroms das zurückgebliebene Jod wieder mit Chlor gesättigt. Durch zeitweiliges Schütteln des Einschmelzrohres muss man hierbei den öligen Inhalt mit dem sich bilden-

¹⁾ F. Krafft und V. Merz, diese Ber. VIII, 1045.

den Dreifachchlorjod vermengen, da dieses sonst die übrige Flüssigkeit mit einer Krystallkruste überziehen und so den weiteren Zutritt des Chlors verhindern würde. Vermittelt dieses Verfahrens hat eine durchgreifende Chlorirung der angewandten Substanz statt; ein oft wiederholtes Erhitzen ist jedoch hierzu nothwendig, sobald man nur etwas beträchtliche Mengen von Propylchlorür verarbeitet, weil man wegen des starken Drucks nicht allzugrosse Quantitäten Chlorjod einschliessen darf.

Man gelangt so gegen 200° zu einem Zeitpunkte, wo keine Chlorwasserstoffsäure mehr gebildet, und das Chlorjod, wenn man nicht ausserordentlich lange erhitzt, nicht mehr verbraucht wird. Sämmtlicher Wasserstoff des Propans ist dann durch Chlor vertreten: denn steigert man jetzt, ohne etwas am Röhreninhalt zu ändern, die Temperatur während einiger Stunden auf 250°, so öffnet sich das Rohr trotzdem ohne Druck. Das überschüssige Chlorjod hat jedoch weiter eingewirkt und während bisher das Produkt nach dem Erhitzen immer aus einem schweren, jodhaltigen Oele bestand, dessen Volumen fortwährend zunahm, haben sich nun farblose, glänzende Krystalle in Tafeln von bis zu Centimeterlänge ausgeschieden, bisweilen untermengt mit überschüssigem Dreifachchlorjod, und daneben befindet sich ein leichtbewegliches, dunkles Oel, welches man von dem übrigen Röhreninhalte leicht durch Abgiessen trennen kann. Durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge, welche das noch vorhandene Jod und Chlor mit Leichtigkeit löst, lassen sich die Reactionsprodukte völlig farblos erhalten.

Der krystallisirte Körper war kein Perchlorpropan, sondern erwies sich bei der Untersuchung sofort als reines Perchloraethan C_2Cl_6 ; er schmolz genau wie ein nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestelltes Präparat bei 182.5° (uncorrigirt), unter gleichzeitiger Verflüchtigung in die kalten Theile des Schmelzpunktröhrchens. Auch in den Eigenschaften, namentlich dem campherähnlichen Geruch und der Krystallform stimmten beide Körper überein und verflüchtigten sich schon beim längern Liegen an der Luft. Zur weitem Sicherstellung ihrer Identität wurde der aus Propylchlorür erhaltene Körper mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoffkalium behandelt und das Produkt aus dem Wasserbade mit dem Alkohol abdestillirt. Wasser fällte aus dem Destillat ein farbloses, schweres Oel: hieraus liess sich nach dem Trocknen über Chlorcalcium mit Leichtigkeit Perchloräthylen gewinnen, welches sehr constant bei 120° (Barom. 725^{mm}) siedete.

Das oben erwähnte schwere, aber leichtbewegliche und sehr flüchtige, chloroformähnlich riechende Oel ging bei der Destillation fast vollständig bei 75—77° (Brstd. 724^{mm}) über und hinterliess nur etwas darin gelöst gewesenes Perchloräthan. Mit dem aus Chloroform direct dargestellten Perchlormethan CCl_4 , für welches nach den An-

gaben der Siedepunkt unter normalem Luftdruck bei 77° liegt, war es in Eigenschaften und Verhalten völlig übereinstimmend.

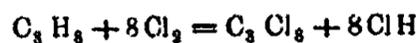
Zum Nachweis des Perchlormethans in selbst geringen Mengen lässt sich der sehr bemerkenswerthe Umstand benutzen, dass es genau in derselben Weise wie Chloroform die Isocyanür-Reaction giebt. Uebergiesst man einen Tropfen Perchlormethan mit Anilin und concentrirter alkoholischer Kalilösung, so tritt nach einigen Augenblicken, besonders leicht beim Erwärmen, der furchtbare Geruch des Phenylisocyanürs auf Perchloräthan lieferte, wie zu erwarten war, diese Reaction nicht. Das aus Propylchlorür durch Abspaltung erhaltene Perchlormethan gab beim Behandeln in der angedeuteten Weise ebenfalls sofort die Phenylisocyanür-Reaction.

Da anzunehmen war, dass der eben mitgetheilten Bildung von Perchloräthan und Perchlormethan aus Propylchlorür diejenige von Perchlorpropan vorhergehe, so wurden Versuche zur Erlangung dieses letzteren ausgeführt. Dieselben ergaben in der That das gewünschte Resultat, als normal siedendes Trichlorhydrin aus Glycerin (welches wegen seines schon beträchtlichen Chlorgehaltes dem gegen weitere Chlorirung sehr beständigen Propylchlorür für diesen Zweck vorzuziehen ist) mit Chlorjod erhitzt wurde, so lange bis dies bei 200° nicht mehr einwirkte. Nach dem Waschen des Produktes mit Natronlauge wurde dasselbe zur Entfernung allenfalls gebildeter Spaltungsprodukte der Destillation unterworfen, bis das Thermometer auf 267° gestiegen war. Der hierbei bleibende, alsbald erstarrende Rückstand erwies sich bei der Analyse als reines Perchlorpropan.

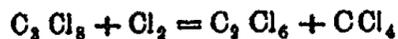
	Gefunden.	Berechnet für $C_3 Cl_8$.
Kohlenstoff	11.42 pCt.	11.25 pCt.
Chlor	88.42 -	88.75 -

Es destillirte vollständig bei $268-269^{\circ}$ (Barom. 734^{mm}) über — Cahours giebt für ein als Perchlorpropan beschriebenes Oel 280° an (Compt. rend. de l'Acad. franç. 31, 291.) — und zeigte dabei genau die Zersetzungserscheinungen, die auch das gleich zu beschreibende aus Isobutyljodür erhaltene Perchlorpropan aufweist und welche, da sie für dieses Produkt bereits untersucht worden waren, auch dort besprochen werden sollen.

Als Gleichung für die Umbildung des Propans in Perchlorpropan hat man:



für den Uebergang dieses letztern in Perchloräthan und Perchlormethan:



Isobutan.

Aus Isobutylalkohol lässt sich Isobutyljodür in reinem Zustande und in beliebig grossen Mengen leicht nach dem Verfahren von Butt-

lerow¹⁾ gewinnen. Wenn man über dasselbe getrocknetes Chlorgas streichen lässt, so tritt eine energische und andauernde Reaction ein. Unter Ersetzung des Jods im Jodür scheidet sich zunächst Dreifachchlorjod aus und hierauf findet unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und Entweichen von Salzsäuregas durchgreifende Ersetzung des Wasserstoffs im Isobutan durch Chlor statt. Schliesslich kann man der Reaction durch Erwärmen im Oelbad, zuletzt bis auf 120° nachhelfen. Das so erhaltene schwere Oel füllt man ohne weiteres mit dem Chlorjod in Einschmelzröhren und verfährt um die Perchlorirung des Isobutans zu Ende zu führen in der schon beim Propylchlorür beschriebenen Weise.

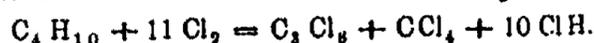
Erhitzt man das gechlorte Isobutan, wenn bei 180—190° kein Salzsäuregas mehr entweicht, mit Chlorjod noch einige Stunden auf 200—210° und hierauf zur grösseren Sicherheit noch kurze Zeit auf etwa 240°, so erhält die Röhre, welche sich schliesslich ohne Druck öffnet, ein schweres Oel, das sich mit Natronlauge reinigen lässt. Destillirt man dasselbe mit in die Flüssigkeit eingetauchtem Thermometer, so geht zunächst bei 75° Perchlormethan über, welches durch weiteres Rectificiren leicht gereinigt werden kann und sofort die Isocyanürreaction liefert. Wird mit der Destillation fortgefahren, so erhält man bei etwa 180° eine minimale Menge von Perchloräthan (Schmelzp. 182.5°), woraus hervorgeht, dass ein kleiner Theil der perchlorirten Substanz schon in der letzten Spaltungsphase angelangt ist. Hierauf steigt das Thermometer sofort auf 267° (Brstd. 823^{mm}, Therm. in Dpf. 130°) und das gebildete Perchlorprodukt destillirt vollständig innerhalb eines Grades über. Wenn dieses Destillat — ein Oel aus welchem sich meistens Krystalle ausscheiden — von neuem der Destillation unterworfen wird, so gehen die ersten Antheile bereits unter 80° über, das Thermometer steigt nur allmählig und steht wieder auf 267°, nachdem etwa schon ein Drittel der Substanz überdestillirt ist. Der ganze Rest hat dann wieder wie vorher einen constanten Siedepunkt und zeigt beim nochmals wiederholten Destilliren genau dieselben Erscheinungen.

Offenbar lag hier ein Körper vor, welcher sich bei der Destillation partiell zersetzt und zwar unter Bildung niedriger siedender Produkte. Wird deshalb die Destillation sofort unterbrochen, nachdem das Thermometer auf 267° gestiegen ist, so erstarrt nun der Rückstand nach wenigen Augenblicken zu einer glasigen, von Rissen durchsetzten Masse. Die Analyse des so erhaltenen Produktes ergab auf die Zusammensetzung des Perchlorpropans scharf stimmende Zahlen.

¹⁾ Diese Ber. VI, 561.

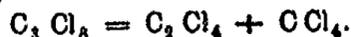
	Gefunden.	Berechnet für C_3Cl_8
Kohlenstoff	11.23	11.25
Chlor	88.47	88.75.

Für den Uebergang des Isobutans (Isobutyljodürs) in Perchlorpropan und Perchlormethan hat man die Gleichung:



Das aus dem Butyljodür erhaltene Perchlorpropan stimmt mit demjenigen aus Trichlorhydrin durchaus überein. Beide Körper sind in Weingeist, Aether, Benzol und sogar in Ligroin ungemein leicht löslich und werden beim Verdunsten der Lösungen als blättrig bis schuppig krystallinische Massen zurückgelassen. Ihr Schmelzpunkt lag gegen 160° und änderte sich auch nicht nach dem Destilliren mit Wasserdämpfen. Mit denselben geht das Perchlorpropan übrigens nur langsam über und ist überhaupt viel weniger flüchtig als das Perchloräthan; bei diesem fallen das Schmelzungs- und Siedephänomen so zu sagen in einen Punkt zusammen, während sie beim Perchlorpropan durch einen weiten Temperaturabstand geschieden sind. Der Geruch des Perchlorpropans erinnert wie derjenige des Perchloräthans an Kampher, ist jedoch wegen geringerer Flüchtigkeit der Propanverbindung sehr merklich weniger penetrant.

Erhitzt man das Perchlorpropan für sich im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 300° , so geht es in eine leicht bewegliche Flüssigkeit über, welche ohne einen Rückstand zu lassen, von 75 bis 122° siedet (Barom. 727^{mm}). Durch sorgfältiges Fractioniren lassen sich daraus Perchlormethan und Perchloräthylen in fast reinem Zustande erhalten. Ersteres siedete bei $75 - 78^\circ$, gab mit Anilin und alkoholischer Kalilauge die Isocyanürreaction und hatte die übrigen Eigenschaften des Perchlormethans. Das Perchloräthylen liess sich leicht auf den Siedepunkt $119 - 121^\circ$ bringen und lieferte mit Chlorjod beim Erhitzen — übrigens auch schon bei gewöhnlicher Temperatur — das leicht zu identificirende Perchloräthan. Hiernach zerfällt das Perchlorpropan unter dem Einflusse der Wärme im Sinne der folgenden Gleichung:



Geht man beim Erhitzen des Isobutans mit Chlorjod auf 250° , so werden, wie die aus Früherem sich voraus sehen lässt, dieselben Endprodukte erhalten, wie aus dem Propan — also Perchloräthan und Perchlormethan. Der Röhreninhalt hat nach beendigter Reaction genau dasselbe Aussehen, wie früher gelegentlich der Spaltung des Propylchlorürs beschrieben wurde. Man erblickt demgemäss schöne, farblose Tafeln, welche von einer dunkeln, leicht beweglichen Flüssigkeit umgeben sind. Einmal sublimirt, schmolzen die Krystalle bei 182.5° und waren somit reines Perchloräthan. Gefunden 10.11 und

89.72 pCt. Kohlenstoff und Chlor, ber. für $C_2 Cl_6$ 10.18 und 89.87 pCt. — Die leicht bewegliche Flüssigkeit siedete nach zuvoriger Wegschaffung der Halogene von $75-76^\circ$ (Brstd. 721^m), gab mit Leichtigkeit die Isocyanidreaction und ist somit zweifellos Perchlormethan.

Die Ausbeute an Perchlorkohlenstoffen war in allen mitgetheilten Fällen überaus reichlich und konnten irgend welche Nebenprodukte nicht nachgewiesen werden.

Es war von Wichtigkeit festzustellen, dass bei den beschriebenen Versuchen das Perchloräthan und das Perchlormethan unabhängig von einander und als directe Spaltungsprodukte der erwähnten Körper entstehen.

Aus Chloroform dargestelltes Perchlormethan wurde daher mit dergleichen Gewichtsmenge Jod (welches letztere bei höherem Erhitzen der Kohlenwasserstoffe mit Chlorjod sich oft in freiem Zustande in den Versuchsröhren vorfindet) etwa 20 Stunden auf $290-300^\circ$ erhitzt; es erlitt jedoch dabei keine nachweisbare Veränderung.

Andererseits haben wir Perchloräthan mit vielem überschüssigem Dreifachchlorjod während circa 10 Stunden auf $300-330^\circ$ erhitzt. Die angewandte Substanz wurde nach dem Abwaschen mit Natronlauge und dem Trocknen, mit einem durch ihre grosse Flüchtigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht erklärlichen Gewichtsverlust von 4—5 pCt., ganz intact zurück erhalten.

Hieraus erhellt, das Perchlormethan und Perchloräthan unter den Versuchsbedingungen nicht ineinander übergehen.

Berücksichtigt man die Zersetzung des Isobutans (Isobutyljodürs) durch Chlorjod in Perchlorpropan und Perchlormethan, ferner den Zerfall des Perchlorpropans durch eine höhere Temperatur in Perchloräthylen und Perchlormethan, dann endlich den Uebergang des Perchloräthylens durch Chlor in Perchloräthan, so ergibt sich für den Uebergang des Isobutans in Perchlormethan und Perchloräthan ganz ungezwungen der folgende Verlauf von Metamorphosen. Das Isobutan geht durch Einwirkung von Chlorjod bei einer bestimmten Temperatur wahrscheinlich zunächst in Perchlorisobutan über (darüber müssen weitere Versuche entscheiden — vielleicht tritt sogar schon vor der vollständigen Chlorirung Spaltung ein), dieses zerfällt in Perchlorpropylen und Perchlormethan, das Perchlorpropylen wird in Perchlorpropan verwandelt und dieses spaltet sich weiter in Perchlormethan und Perchloräthylen, welches letztere in Perchloräthan übergeht, so dass man endlich als die Produkte einer durchgreifenden Wechselwirkung von Isobutan und Chlor nur Perchlormethan und Perchloräthan erhält. Die folgende Gleichung zeigt das Verhältniss der Ingredientien der Reaction und der Endprodukte:



Ob Kohlenwasserstoffe der Fettreihe mit mehr Kohlenstoffatomen analoge Spaltungsverhältnisse zeigen, werden weitere Versuche klar legen, indessen scheint dieses nicht durchgehends der Fall zu sein.

Im Anschluss an die eben beschriebenen Versuche in der Fettreihe wurden auch einige Versuche mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ausgeführt. In dieser Richtung liegt eine Mittheilung von Beilstein und Kuhlberg¹⁾ vor, wonach sie aus Toluol und Tawildarow aus Xylol Perchlorbenzol erhalten haben, ohne indessen weitere Spaltungsprodukte zu berücksichtigen. Die nachfolgenden Versuche zeigen nun, was zu erwarten war, dass die Kohlenwasserstoffe der eigentlichen Benzolreihe bei der Einwirkung von Chlorjod mit Leichtigkeit neben dem immer entstehenden Perchlorbenzol Perchlorkohlenstoffe der Fettreihe liefern.

Cumol.

Cumol (Trimethylbenzol) vom Siedepunkte 165—167° wird von überleitetem Chlorgas bei Gegenwart etwa des gleichen Gewichtes Jod mit sehr grosser Heftigkeit angegriffen, indem Chlorwasserstoffsäure stromweise entweicht. Nach einiger Zeit erstarrt die Masse zu einem Brei von langen Krystallnadeln, die auch bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors ihr Aussehen kaum ändern. Das so erhaltene Produkt wird zur Vollendung der Perchlorirung mit Chlorjod im Einschmelzrohr erhitzt. Wenn dieses bei etwa 200° nicht mehr einwirkt, so besteht der Röhreninhalt aus feinen, glänzenden mit einander verfilzten Nadeln und einem schweren, jodhaltigen Oele.

Das letztere wird nach dem Abgiessen, Behandeln mit Natronlauge und Trocknen destillirt. Es ist dann eine farblose, schwere aber leicht bewegliche und chloroformähnlich riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 75—76° (Barom. 727^{mm}). Die mit grosser Leichtigkeit erfolgende Isocyanürreaction liess keinen Zweifel an ihrer Identität mit Perchlormethan.

Die daneben entstandenen Krystallnadeln sind nichts anderes als Perchlorbenzol, welches nach dem Waschen mit Alkohol sofort bei 222.5° schmolz und ohne Zersetzung bei 306—307° siedete (Barom. 721^{mm}; Therm. in Dampf bis 130°). Ein durch Chlorirung von Benzol bei Gegenwart von Antimonchlorid dargestelltes Präparat zeigte unter gleichen Verhältnissen denselben Schmelz- und Siedepunkt.

Das Zerfallen des Trimethylbenzols bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor findet seinen Ausdruck in der folgenden Endgleichung:



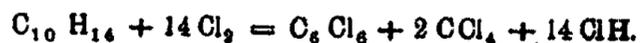
¹⁾ Ann. der Chem. u. Pharm. 160, 309 ff.

C y m o l.

Cymol aus Kampher vom Siedepunkte 175° verhält sich bei Gegenwart von Jod gegen übergeleitetes Chlorgas ganz wie das Cumol. Das bei schliesslichem Erwärmen im Oelbad resultirende Produkt besteht in glänzenden Krystallnadeln, deren Perchlorirung im zugeschmolzenen Rohr bald zu Ende geführt wird. Treibt man hierbei die Temperatur bis auf 250°, so sind die einzigen Endprodukte Perchlorbenzol, Perchlormethan und Perchloräthan — das letztere und die Hälfte des zweiten offenbar gebildet durch vollständige Spaltung der im Cymol enthaltenen Propylgruppe, die bei etwa 200° wahrscheinlich Perchlorpan als solches abspaltet.

Hierfür spricht wenigstens der Umstand, dass einmal, als die letztgenannte Temperatur nicht viel überschritten worden war, kleine Mengen eines Körpers erhalten wurden, welcher nach den Eigenschaften und dem Siedepunkte wohl kaum etwas anderes als Perchlorpropan gewesen sein kann. Die Nothwendigkeit abzuschliessen, hat uns verhindert den bezüglichen sehr zeitraubenden Versuch in grösserm Maassstabe zu wiederholen.

Zum Nachweise der genannten, in reichlicher Menge gebildeten Substanzen trennt man zunächst das im Rohr vorhandene Oel von den auch hier enge verfilzten, langen aber feinen Krystallnadeln. Diese letztern, mit Natronlauge und heissem Weingeist gewaschen, schmelzen bei 222.5° und sieden bei 306 — 307° (Barom. 721^{mm}), wodurch sie sich unzweifelhaft als Perchlorbenzol dokumentiren. Eine Verbrennung ergab 25.34 pCt. Kohlenstoff, während die Formel C₆Cl₆ 25.26 pCt. verlangt. Das vom Perchlorbenzol abgegossene Oel wird nach Entfernung der Halogene destillirt. Man erhält daraus zuerst Perchlormethan als schwere, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche nach wiederholtem Rectificiren bei 75 — 76° siedet und mit Leichtigkeit die Isocyanürreaction giebt. Das Thermometer steigt, nachdem das Perchlormethan abdestillirt ist, rasch und es geht bei 180—190° Perchloräthan über, welches sich durch Sublimiren leicht ganz rein erhalten lässt. Im Rückstande befindet sich dann noch etwas Perchlorbenzol. Die Zersetzung des Cymols durch Chlor lässt sich danach in folgende Endgleichung zusammenfassen:



In Bezug auf die Beständigkeit des Perchlorbenzols wurden einige Versuche ausgeführt, welche ergaben, dass es selbst bei sehr anhaltendem Erhitzen mit Chloriod auf 300° unangegriffen bleibt.

Beiläufig sei noch erwähnt, dass Diphenyläthan, Anthracen und Phenanthren wenigstens bei 300° durch Dreifachchlorjod noch keine wesentliche Spaltung erleiden.

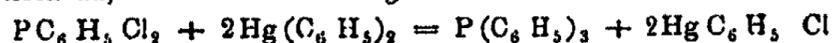
Wenn die hier mitgetheilten Versuche auch noch in verschiedenen Richtungen ergänzt und ausgedehnt zu werden verdienen, so liefern sie doch schon ein ziemlich klares Bild von dem Verhalten, welches das Chlor in ähnlichem Sinne wie der Sauerstoff bei durchgreifender Einwirkung auf Kohlenwasserstoff zeigt. Zu einlässlichern theoretischen Folgerungen reichen die vorliegenden Thatsachen natürlich noch lange nicht aus. Dass die Spaltungen bei der Perchlorirung von Körpern nicht selten zu Schlüssen über ihre Constitutionen werden dienen können, ist wohl nicht zweifelhaft. — Wir werden, obachon die Verhältnisse eine gemeinschaftliche Weiterverfolgung der hier einschlägigen Untersuchungen nicht gestatten doch dieselben fortsetzen, neben den Kohlenwasserstoffen verschiedene Derivate in den Kreis der Betrachtungen ziehen, so wie auch das Brom auf sein Verhalten in dieser Richtung eingehender prüfen, worüber wir uns seiner Zeit Mittheilung zu machen vorbehalten.

Zürich, Universitätslaboratorium, 23. October 1875.

383. A. Michaelis und Fr. Graeff: Ueber Diphenylphosphinsäure.

(Ueber aromatische Phosphorverbindungen, elfte Mittheilung; aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe, eingegangen am 22. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ haben wir gezeigt, dass durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Phosphorchlorür sich Phosphorylchlorid bildet. Es lag danach nahe die Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phosphorylchlorid zu studiren, um so Diphenylphosphorchlorür und Triphenylphosphin zu erhalten. Vermischt man eine klare Lösung von Quecksilberdiphenyl in Benzol mit Phosphorylchlorid, so scheidet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach längerem Stehen Quecksilbermonophenylchlorid in schönen Krystallen aus; schneller geht die Umsetzung beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr vor sich. Wir wandten zunächst beide Substanzen in Verhältnissen an, welche der Gleichung



entsprachen und erhitzen einige Stunden auf 160°. Es wurde dann das Benzol abdestillirt, der Rückstand mit Alkohol, in welchem unverändertes Quecksilberdiphenyl und gebildetes Quecksilbermonophenylchlorid sehr schwer löslich sind, extrahirt, filtrirt und abdestillirt. Es hinterblieb ein schwarzes, zähes Oel, welches keine Spur von Krystallisation zeigte und sich beim Destilliren zersetzte. Dasselbe löste

¹⁾ Diese Berichte VIII, 922.

sich in Salzsäure und in Salpetersäure beim Kochen auf und beim Erkalten der Lösung schied sich ein schneeweisser Körper in feinen Krystallen aus. Besonders bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure wurden sehr schöne Krystalle, haarfeine, oft centimeterlange Nadeln erhalten. Wir hielten diese Verbindung zuerst für ein Salz des Triphenylphosphins, sie war es aber nicht, da sie keine Spur der angewandten Säure enthielt. Sie war auch in Ammoniak und zwar sehr leicht löslich und wurde durch verdünnte Säuren aus dieser Lösung wieder gefällt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $P(C_6H_5)_2O_2H$, also eine Verbindung von der Zusammensetzung der Diphenylphosphinsäure. Es war also bei der Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phosphenylchlorid nur ein Atom Chlor und nicht trotz des angewandten Ueberschusses von Quecksilberdiphenyl beide Atome Chlor durch Phenyl ersetzt. Aus dem entstandenen Chlorid $P(C_6H_5)_2Cl$ war dann die Säure $P(C_6H_5)_2OH$ gebildet und diese durch die Wirkung der Salpetersäure in die entsprechende Phosphinsäure $P(C_6H_5)_2O_2H$ übergeführt.

Zur Darstellung grösserer Mengen dieser Verbindung fanden wir folgenden Weg als den geeignetsten: Quecksilberdiphenyl wird mit überschüssigem Phosphenylchlorid (1 : 4) in einem Kälbohen am Rückflusskühler einige Stunden auf 200° erhitzt, die Masse mit Benzol ausgezogen, vom ungelösten Quecksilbermonophenylchlorid abfiltrirt und dann das Benzol und überschüssige Phosphenylchlorid abdestillirt. Sowie das Thermometer bis etwa auf 240° gestiegen, unterbricht man die Destillation und bringt den meist dunklen Rückstand in ein grösseres Gefäss. Hierin übergiesst man ihn mit Wasser und erwärmt vorsichtig, entfernt aber sofort die Flamme, wenn eine zu heftige Reaction eintritt und kühlt nöthigenfalls mit kaltem Wasser. Sobald auf erneuertes Erwärmen keine Reaction mehr eintritt, setzt man allmählig verdünnte Salpetersäure hinzu. Die vorher zähflüssige Masse geht dann in eine feste, krystallinische Substanz über, welche aber noch dunkel gefärbt ist. Man reinigt sie am besten durch Umkrystallisiren aus sehr viel verdünnter Salpetersäure. Aus Alkohol lässt sich die Verbindung ebenfalls umkrystallisiren, aber nicht so leicht von dem anhängenden braunen Körper befreien.

Die Diphenylphosphinsäure bildet haarfeine, schneeweisse, sehr lange Nadeln und ist in Wasser nicht, in kaltem Alkohol leichter, in heissem Alkohol sehr leicht löslich. Auch in heissen verdünnten Säuren ist sie wenn auch nur sehr schwer löslich. Sie schmilzt bei 174° . In Ammoniak löst sie sich leicht und wird durch verdünnte Säuren aus dieser Lösung gefällt. Die neutrale ammoniakalische Lösung giebt mit einer concentrirten Lösung von Silbernitrat einen weissen, voluminösen Niederschlag von diphenylphosphinsaurem Silber $P(C_6H_5)_2O_2Ag$. Dasselbe ist in reinem Wasser löslich und kry-

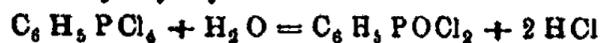
stallisirt daraus in seidglänzenden, weissen Nadeln. Durch den Eintritt des Phenyls an die Stelle von Hydroxyl in die Phosphorsäure erhält die entstehende Verbindung also immer mehr den Charakter einer aromatischen Säure. Die Phenylphosphinsäure $P(C_6H_5)O(OH)_2$ ist schon ganz von der Phosphorsäure in ihrem Aussehen und Krystallisationsvermögen verschieden. Sie löst sich aber noch leicht in Wasser und ihr Silbersalz ist darin unlöslich. Die Diphenylphosphinsäure $P(C_6H_5)_2O.OH$

ist dagegen, wie schon angegeben, in Wasser unlöslich und ihr Silbersalz löslich. Ihr Charakter ist also ganz von der Phosphorsäure verschieden und mehr dem der aromatischen Säuren näher gerückt. — Aus der Bildung dieser Diphenylphosphinsäure geht hervor, dass durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phosphenylchlorid Diphenylphosphorchlorür $P(C_6H_5)_2Cl$ entsteht, eine Verbindung, deren Reindarstellung eine neue Reihe von Verbindungen, welche den aus dem Phosphenylchlorid dargestellten entspricht, v. r. hersehen lässt.

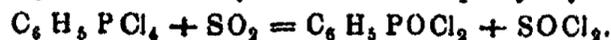
324. A. Michaelis und F. Kammerer: Ueber Phosphenyltetrachlorid und die Phenoläther der Phosphenylsäure.

(Ueber aromatische Phosphorverbindungen, zwölfte Mittheilung; aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe, eingegangen am 22. October; verk. in d. Sitzung von Herrn Liebermann.)

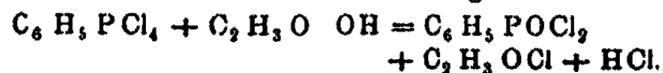
Das Phosphenyltetrachlorid ist schon früher von dem einen von uns seinen allgemeinen Eigenschaften nach beschrieben worden. Wir heben hier hervor, dass sich dasselbe Hydroxylverbindungen gegenüber ganz wie Phosphorpentachlorid verhält. Es giebt z. B. mit Wasser zunächst Phosphenyloxychlorid und Salzsäure:



mit schwefliger Säure Thionylchlorid und Phosphenyloxychlorid:



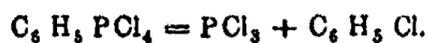
Da die Wirkung der schwefligen Säure nicht weitergeht und das Thionylchlorid (Sdp. 80°) sich von dem Oxychlorid (Sdp. 258°) glatt durch Destillation trennen lässt, so eignet sich diese Umsetzung vortrefflich zur Darstellung von Phosphenyloxychlorid. Mit Essigsäure setzt sich das Tetrachlorid nach der Gleichung um:



Wir glauben danach, dass sich das Phosphenyltetrachlorid als allgemeines Reagens zur Darstellung von Chloriden, besonders in der organischen Chemie empfehlen

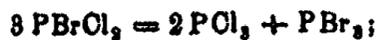
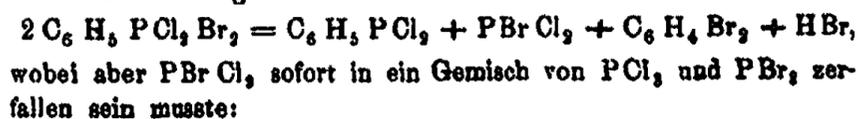
dürfte. Das sich bei der Einwirkung bildende Oxychlorid lässt sich jedenfalls seines hohen Siedepunktes wegen (258°) immer dann von dem entstandenen Chlorid sehr leicht durch fractionirte Destillation trennen, wenn eine Trennung von Phosphoroxychlorid auf diese Weise nur sehr mühsam, wenn nicht unmöglich ist.

Erhitzt man das Phosphenyltetrachlorid für sich, so schmilzt es zunächst und sublimirt dann unter theilweisem Zerfallen in Phosphenylchlorid und Chlor. Wir haben nun das Verhalten des Phosphenyltetrachlorids beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr studirt. Am wahrscheinlichsten war es, dass hierbei das Chlorid in Phosphorchlorür und Monochlorbenzol zerfallen würde, ähnlich wie das Arsenmonomethyltetrachlorid in Chlormethyl und Arsenchlorür zerfällt. Beim Erhitzen auf 100° zeigte sich zunächst keine Veränderung. Beim Erhitzen auf 140° hatte sich das Chlorid dagegen fast vollständig in eine Flüssigkeit verwandelt. Der neben dieser vorhandene schön krystallisirte Körper erwies sich als unverändertes Tetrachlorid, das sich in der Wärme in der Flüssigkeit gelöst hatte und beim Erkalten auskrystallisirt war. Es wurde beim weiteren Erhitzen auf 180° ebenfalls in eine Flüssigkeit umgewandelt. Letztere ergab nach wiederholter fractionirter Destillation bei 78° siedendes Phosphorchlorür und bei 187° siedendes Monochlorbenzol. Ausserdem ergab sich noch sehr wenig einer hoch siedenden Flüssigkeit, die sich wie ein höher gechlortes Benzol verhielt. Die Zersetzung lässt sich also durch die Gleichung ausdrücken:

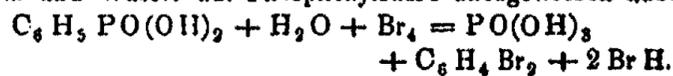


Da das Tetrachlorid, wie aus dem Verhalten beim Erhitzen im offenen Rohr hervorgeht, zunächst in Phosphenylchlorid und Chlor, wenigstens theilweise, zerfällt, so erklärt sich aus dem gleichzeitigen Vorhandensein von freiem Chlor und schon gebildetem Monochlorbenzol leicht die Bildung des beobachteten höher gechlorten Benzols.

Ganz ähnlich wie das Phosphenyltetrachlorid zersetzt sich auch das Phosphenylchlorobromid beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr. Die Zersetzung geht jedoch bedeutend schneller vor sich. Schon nach kurzem Erhitzen auf 150° war die Verbindung in eine Flüssigkeit umgewandelt. Beim Öffnen des Rohrs zeigte sich bedeutender Druck, und es entwich eine grosse Menge von Bromwasserstoffsäure. Die Untersuchung der Flüssigkeit ergab Phosphorchlorür, Phosphorbromür, Paradibrombenzol und Phosphenylchlorid. Die Zersetzung erfolgte also nach der Gleichung:



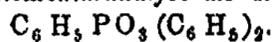
wenigstens ist es uns nicht gelungen, aus der unter 175° siedenden Fraction ein constant siedendes Produkt, welches Chlor und Brom im Verhältniss von 2:1 enthielt, zu isoliren. Es wird also bei Phosphorylchlorobromid gleichzeitig mit der Abspaltung des Phosphors vom Benzolkern auch ein Wasserstoff im Benzolrest ersetzt, ähnlich wie Benzinger ¹⁾ und der eine von uns dies früher beim Einwirken von Brom und Wasser auf Phosphorylsäure nachgewiesen haben:



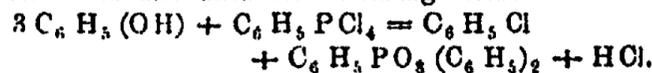
Auch bei Anwendung von 1 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2$ auf 1 Mol. Brom trat diese Umsetzung ein.

Phosphorylsäurephenyläther $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

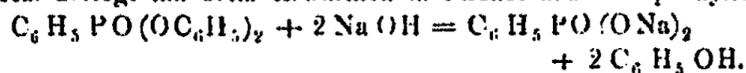
Bekanntlich entsteht bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenol Phosphorsäurephenyläther $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$. Es schien uns nicht uninteressant, den entsprechenden Aether der Phosphorylsäure darzustellen. Bringt man in einem Kölbchen die berechneten Mengen von Phosphoryltetrachlorid und Phenol zusammen so entweichen unter lebhaftem Aufschäumen Ströme von Salzsäure, und es entsteht eine klare, dicke Flüssigkeit. Bei der Destillation ging zuerst Monochlorbenzol über, und es stieg das Quecksilber schnell so hoch, dass das Thermometer entfernt werden musste. Ueber 360° ging dann eine dicke, ölige Flüssigkeit über, welche beim Abkühlen in einer Kältemischung und Reiben mit dem Glasstab zu einer farblosen, krystallinischen Masse erstarrte. Diese, aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt, erwies sich nach der Elementaranalyse als die Verbindung



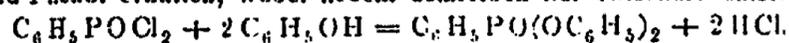
Die Reaction war also nach der Gleichung verlaufen:



Der Phosphorylsäurephenyläther bildet weisse Nadeln, welche sehr dünn sind, aber eine namhafte Länge erreichen. Er ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, so leicht löslich, dass er hieraus nur schwer krystallisirt erhalten werden kann. Wässriger Alkohol löst in der Kälte wenig, in der Hitze viel, und eignet sich daher am besten zum Umkrystallisiren. Schmelzp. 63.5°. Wässrige Natronlauge ist auf den Aether fast ohne Wirkung, alkoholische zerlegt ihn beim Erwärmen in Phenol und Phosphorylsäure:



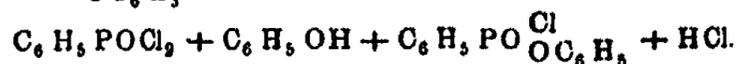
Der Aether lässt sich auch durch Erhitzen von Phosphoryloxychlorid und Phenol erhalten, wobei neben demselben nur Salzsäure entsteht:



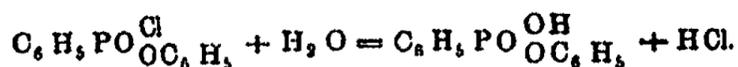
¹⁾ Diese Ber. VIII 500.

Phenolphosphenylsäure $C_6H_5PO\overset{OH}{\underset{O}{C_6H_5}}$
(Phosphenylsäuremonophenyläther).

Erhitzt man ein Molekül Phosphenyloxychlorid mit einem Molekül Phenol, bis keine Salzsäure mehr entweicht, so entsteht das Chlorid $C_6H_5PO\overset{Cl}{\underset{O}{C_6H_5}}$ gemäss der Gleichung:



Daneben bildet sich immer durch secundäre Reaction auch Phosphenylsäurephenyläther, indem Phenol auf schon gebildetes Oxyphenylchlorid einwirkt. Die nach beendeter Einwirkung durch Destillation erhaltene dicke farblose Flüssigkeit ist ein Gemenge dieser beiden Körper, und es lässt sich daraus das Oxyphenylchlorid durch Destillation nicht isoliren, da sowohl dieses als auch der Aether über 360° sieden. Es wurde daher die Flüssigkeit mit Wasser gekocht, wodurch das Chlorid in die entsprechende Säure übergeht:

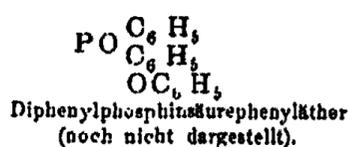
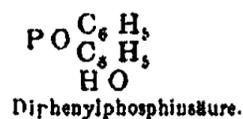
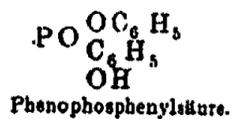
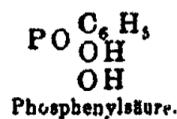


Durch Behandeln des Rückstandes mit Ammoniak ging dann das Ammoniaksalz der gebildeten Säure in Lösung, während der neutrale Aether unverändert zurückblieb. Das Filtrat wurde nun mit Salzsäure übersättigt, nach 12stündigem Stehen die ausgeschiedene Säure abfiltrirt und aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt.

Die so erhaltene Phenolphosphenylsäure $C_6H_5PO\overset{OH}{\underset{O}{C_6H_5}}$ bildet haarfeine, lange Nadeln und ist der vorhergehenden Verbindung sehr ähnlich. Sie ist fast geruchlos und schmilzt bei 57° . In Wasser ist sie etwas, aber schwer, in Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht löslich. Auch in Alkalien löst sie sich leicht auf und wird durch Uebersättigen mit einer starken Säure wieder gefällt. Die Phenolphosphenylsäure ist, wie aus ihrer Formel hervorgeht, einbasisch. Das Ammoniaksalz $C_6H_5PO\overset{ONH_4}{\underset{O}{C_6H_5}}$ wird leicht durch Verdunsten der ammoniakalischen Lösung über Schwefelsäure erhalten. Es bildet farblose Nadeln und ist wasserfrei. Versetzt man eine concentrirte Lösung desselben mit einer concentrirten Lösung von Silbernitrat, so scheidet sich das Silbersalz $C_6H_5PO\overset{OAg}{\underset{O}{C_6H_5}}$ als weisser, gelatinöser Niederschlag aus. Derselbe löst sich in reinem, heissen Wasser und krystallisirt daraus in seideglänzenden Nadeln. Es ist wasserfrei. Die Phenolphosphenylsäure hat grosse Aehnlichkeit mit der vorhin beschriebenen Diphenylphosphinsäure, von welcher sie sich ihrer Zu-

sammensetzung nach nur durch ein Sauerstoffatom unterscheidet. Ihre Verschiedenheit gibt sich in den beiderseitigen Schmelzpunkten (57° und 174°) zu erkennen.

Die in dieser und der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Verbindungen bilden zusammen mit der früher dargestellten Phenolphosphorsäure ¹⁾ $\text{PO} \begin{matrix} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ (\text{OH})_2 \end{matrix}$ eine natürliche Reihe, welche sich aus der Phosphorsäure durch Vertretung der Hydroxylgruppen oder der Wasserstoffatome ableitet und deren aufeinanderfolgende Glieder sich durch die Differenz von einem Sauerstoffatom unterscheiden:



385 A. Michaelis und E. Benzinger: Ueber einige Derivate der Phosphenylsäure.

(Ueber aromatische Phosphorverbindungen, dreizehnte Mittheilung; aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe; eingegangen am 22. October; verles. in d. Sitzung v. Herrn Liebermann.)

Der saure Aethyläther der Phosphenylsäure oder die Aethylphosphenylsäure ist schon früher von Mathias ²⁾ und dem einen von uns dargestellt worden. Derselbe wurde durch Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf Alkohol erhalten. Es schien uns nicht uninter-

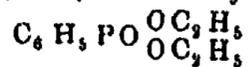
¹⁾ Ich bemerke hierbei, dass Hr. Jacobsen im hiesigen Laboratorium damit beschäftigt ist, diese Säure näher zu untersuchen. Derselbe hat zunächst das Chlorid $\text{OPCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)$, welches unzersetzt zwischen 239 und 242° siedet, durch Einwirkung von Phenol auf Phosphoroxychlorid dargestellt und aus diesem die Säure erhalten. Sie lässt sich so sehr bequem und in grosser Menge darstellen.

A. Michaelis.

²⁾ Diese Ber. VII. 1070.

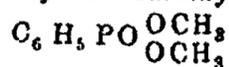
essant, auch die neutralen Aether darzustellen. Dieselben werden leicht durch Erwärmen von Alkoholjodür mit phosphenylsaurem Silber am Rückflusskühler, Ausziehen mit Aether, Filtriren und fractionirte Destillation erhalten. Sowohl der Methyl- als Aethyläther sind unzersetzt flüchtig, während sowohl die Phosphenylsäure, als auch der saure Aethyläther beim Erhitzen sich zersetzen.

Phosphenylsäureäthyläther



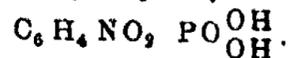
Farblose, dicke Flüssigkeit, welche beim Abkühlen nicht erstarrt und einen eigenthümlichen, an Senföl erinnernden Geruch besitzt. Siedep. 267° (uncorr.). Der Aether ist etwas schwerer als Wasser, löst sich daran nicht und wird nicht davon zersetzt.

Phosphenylsäuremethyläther



Derselbe verhält sich ganz dem Aethyläther analog. Der Geruch ist unangenehm und von dem des Aethyläthers ganz verschieden. Siedep. 247° (uncorr.).

Nitrophosphenylsäure



In einer ersten Mittheilung¹⁾ über diese Säure gaben wir an, dass dieselbe sich schwer rein erhalten lasse. Bei weiterem Studium derselben haben wir jedoch gefunden, dass sie sich auf folgende Weise ziemlich leicht in völlig reinem Zustande erhalten lässt. Phosphenylsäure wird mit rauchender Salpetersäure im Verhältnisse von 1:7 im zugeschmolzenen Glasrohr einige Stunden auf $100\text{--}105^\circ$ erbitzt und der Röhreninhalt auf dem Wasserbade (ohne Zusatz von Alkohol) bis zur Trockne verdampft. Die zurückbleibende Masse besteht im Wesentlichen aus Nitrophosphenylsäure mit einem geringen Gehalt an unveränderter Phosphenylsäure. Diese rohe Säure schmilzt bei 128° . Zu ihrer Reinigung eignet sich am besten Ueberführung in das sehr charakteristische Barytsalz. Dasselbe ist nicht, wie wir früher angegeben haben, unlöslich, sondern nur sehr schwer löslich in Wasser. Die rohe Säure wird in viel Wasser gelöst, diese Lösung mit reinem (chlor- und kalkfreiem) kohlen-sauren Baryt versetzt und das Ganze in der Kälte geschüttelt. Man lässt dann absetzen, filtrirt und behandelt den Rückstand noch so lange mit kaltem Wasser, als das Filtrat auf Baryt reagirt. Dadurch geht nur nitrophosphenyl-saurer Baryt in Lösung, während aller phosphenylsaurer Baryt unge-

¹⁾ Diese Ber. VIII, 501.

löst zurückbleibt. Das Ausziehen mit kaltem Wasser ist deshalb zweckmässig, weil der nitrophosphenylsaure Baryt in heissem Wasser weniger löslich ist, als in kaltem. Beim Verdampfen des gesammten Filtrats scheidet sich das Barytsalz in gelben, lebhaft glänzenden Blättchen ab. Um zu entscheiden, ob sich bei der Nitrirung der Säure nur eine Nitroverbindung oder mehrere isomere gebildet hätten, wurde das zuerst und das zuletzt auskrystallisirende Salz untersucht: beide Theile erwiesen sich als vollkommen gleich, sie hatten beide die Zusammensetzung $C_6H_4NO_2POO_2Ba + 2H_2O$, beide gleiche Löslichkeit und zeigten beide die Erscheinung, dass die kalt gesättigte Lösung beim Erwärmen einen Theil des Salzes abschied. Zur Darstellung der Säure wurde das reine Barytsalz mit Wasser übergossen und etwas weniger, als die entsprechende Menge Schwefelsäure hinzugefügt. Ohne zu filtriren, wurde darauf auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdampft und der Rückstand mit alkoholfreiem Aether extrahirt. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt dann die reine Säure.

Die Nitrophosphenylsäure $C_6H_4NO_2 \cdot PO(OH)_2$ krystallisirt aus Aether in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln, aus Wasser in blumenkohlähnlichen Massen. Sie ist in Wasser äusserst leicht löslich und zerfliesst an feuchter Luft. Obgleich sie trocken völlig weiss ist, löst sie sich in Wasser mit intensiv gelber Farbe, und es hinterbleibt beim Eindampfen wieder rein weisse Säure. Auch in Alkohol und Aether ist sie äusserst leicht löslich, nicht löslich in Benzol. Der Schmelzpunkt liegt bei 132° , derselbe ist aber nicht plötzlich, sondern es tritt vorher Erweichen der Masse ein. Die Säure erstarrt wieder bei 105° Ueber 200° erhitzt, explodirt sie schwach unter Feuererscheinung und Abscheidung von viel Kohle. Man bemerkt dann den Geruch von Nitrobenzol.

Die Alkalisalze der Nitrosäure werden leicht durch Neutralisation mit dem entsprechenden Alkali erhalten. Sie sind in Wasser äusserst leicht löslich, krystallisiren nicht und haben eine gelbe Farbe. Die wässrige Lösung trocknet über Schwefelsäure zuerst zu einer sehr dickflüssigen Masse ein, welche erst nach sehr langer Zeit fest wird.

Das Barytsalz $C_6H_4NO_2POO_2Ba + 2H_2O$ ist das am meisten charakteristische Salz. Es bildet gelbe, lebhaft glänzende Blättchen, und ist, wie schon gesagt, in heissem Wasser weniger löslich, als in kaltem. 100 Th. Wasser lösen bei 22° 0.844 Th., bei 100° dagegen nur 0.464 Th. Es verliert bei 180° $1\frac{1}{2}$ Molekül Wasser, das letzte halbe Molekül aber erst bei einer Temperatur, bei welcher das ganze Salz sich zersetzt.

Das saure Barytsalz $(C_6H_4NO_2 \cdot POO_2H)_2Ba + 2H_2O$ bildet weisse Blättchen, krystallisirt viel schwieriger und ist bei weitem leichter löslich, als das neutrale Salz.

Das Calciumsalz $C_6H_4NO_2POO_2Ca + \frac{1}{2}H_2O$ wurde wie das Barytsalz erhalten. Es scheidet sich als gelbweisses amorphes Pulver ab.

Das Silbersalz $C_6H_4NO_2PO(OAg)$ fällt beim Versetzen einer neutralen Lösung von nitrophosphenylsaurem Ammoniak als gelblichweisses Pulver aus. Es ist wasserfrei und leicht in Salpetersäure und in Ammoniak löslich. In Wasser löst es sich nur sehr schwer und krystallisirt daraus in weissen Blättchen.

Das Bleisalz $C_6H_4NO_2POO_2Pb$ fällt als weisses Pulver beim Versetzen einer neutralen Lösung von Ammoniaksalz mit Bleiacetat aus.

Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure wird die Nitrosäure mit grosser Energie reducirt. Mit der Untersuchung der entstehenden Amidosäure sind wir beschäftigt.

388. A. Michaelis und H. Lange: Ueber die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Toluol und über Trichlortolylphosphinsäure.

(Ueber aromatische Phosphorverbindungen, vierzehnte Mittheilung; aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe; eingegangen am 22. October; verles. in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

In unserer ersten Mittheilung (diese Ber. VIII., 502) über die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Toluol konnten wir die Bildung von Stilben und die Abwesenheit eines dem Phosphenylchlorid homologen Toluolderivates constatiren. Wir haben nun weniger in der Hoffnung, noch ein solches zu erhalten, als in der Absicht, das interessante Auftreten des Stilbens und das Wesen des dasselbe begleitenden und verunreinigenden Körpers näher zu untersuchen, unsere Versuche wiederholt. Wie bei den ersten Versuchen haben wir am Phosphenylapparat eine grössere Menge gleicher Volumine Phosphorchlorür und Toluol auf einander einwirken lassen. Das Gemisch wurde 10 bis 12 Tage gekocht, während die Dämpfe durch ein Porcellanrohr strichen, welches in einer in mässiger Rothgluth erhaltenen Eisenhülle ruhte. Unter anhaltendem Entweichen bedeutender Mengen Salzsäure stieg der Siedepunkt der Flüssigkeit allmählig, dieselbe bräunte sich, blieb aber klar. Bei der fractionirten Destillation lieferte die Flüssigkeit fast zwei Drittel ihres Volumens niedrig siedendes Gemisch von Phosphorchlorür und Toluol. Nach dem Abdestilliren dieses bis etwa 130° siedenden Antheils stieg das Thermometer schnell bis 170° , dann langsam bis 180° , um darauf wieder schnell bis etwa 260° in die Höhe zu gehen; zuletzt stieg es langsam bis über 300° , worauf die Operation wegen Verkohlungs des Rückstandes abgebrochen wurde.

Das geringe, bei 170 bis 185° übergehende Destillat gab bei fortgesetztem Fractioniren hauptsächlich noch niedrig Siedendes aus und nur eine äusserst geringe Menge einer bei 174 bis 176° constant siedenden Flüssigkeit, deren Siedepunkt und Geruch auf Benzylchlorid hindeuteten. Das schnelle Steigen der Thermometers bis 260° bewies, dass sich jedenfalls nur wenig Phosphenylchlorid gebildet haben konnte, so dass die das erste Mal gefundenen Mengen desselben auf einen Benzolgehalt des angewandten Toluols zurückgeführt werden mussten. Das Destillat von 260 bis 275° war ein klares, gelbes, dickflüssiges Oel, aus welchem sich nach kurzer Zeit eine ziemliche Menge eines festen Körpers ausschied. Letzterer enthielt eine beträchtliche Menge Phosphor, welcher sich zum Theil beim Behandeln mit heissem Wasser als specifisch schwerer zu Boden senkte, während der geschmolzene Kohlenwasserstoff sich auf der Oberfläche des Wassers ansammelte. Zur Entfernung des noch hartnäckig anhaftenden Phosphors wurde die Masse am Rückflusskühler 3 bis 4 Tage lang gekocht, wobei zuerst Luft, zuletzt Sauerstoff eingeleitet wurde. Es wurde dann der feste Körper abfiltrirt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Er ergab sich als ein Gemisch von Stilben und Dibenzyl in ungefähr gleichen Mengen. Der Schmelzpunkt des Gemisches der zuerst bei 60° lag, stieg bei jedesmaligem Umkrystallisiren auf 86°, 97°, 112°, 118°, 120°, 122° bis er endlich constant bei 124° blieb. Die Analyse ergab dann Zahlen, welche genau auf die Formel des Stilbens stimmten:

	Berechnet.	Gefunden.
C	93.33	93.43
H	6.67	7.01
	100.00.	

Die ätherische Lösung gab, mit Brom versetzt, sofort einen krystallinischen Niederschlag von Stilbenbromid $C_{14}H_{12}Br_2$, dessen Schmelzpunkt bei 230° lag. Die Schmelzpunktbestimmung des von uns erhaltenen Stilbens wurde mit einem Normalthermometer ausgeführt und gab bei zahlreichen Bestimmungen stets 124°. Die bisherigen Angaben darüber schwanken nicht unbedeutend.

Stoward ¹⁾ erhielt durch Destillation des Cinnamols mit Wasserdämpfen wenig Stilben vom Schmelzpunkt 125°. C. Märker ²⁾ stellte aus Benzylsulfür und Benzylsulfür durch Destillation Stilben dar, das bei 120° schmolz; das von C. G. Williams ³⁾ aus Bittermandelöl dargestellte Stilben schmolz bei 113 bis 116°, bei 100° getrocknet, bei 120°, das von L. Brunner ⁴⁾ durch Destillation von Benzylamin

¹⁾ Jahresber. f. Ch. 1860, 304.

²⁾ Jahresber. f. Ch. 1866, 547.

³⁾ Jahresber. f. Ch. 1867, 672.

⁴⁾ Jahresber. f. Ch. 1869, 469.

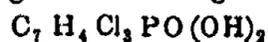
gewonnen, schmolz bei 120°. A. Franchimont¹⁾ erhielt durch trockene Destillation des Kalksalzes der Dibenzylcarbonsäure mit überschüssigem Aetzkalk Dibenzyl vom Schmelzpunkt 51° und Stilben vom Schmelzpunkt 118°.

Zur Isolirung des Dibenzyls zogen wir es vor, dasselbe vom noch anhängenden Stilben dadurch zu befreien, dass wir letzteres als Bromid aus der ätherischen Lösung ausfällten. Das Filtrat wurde dann zur Entfernung des überschüssigen Broms mit Kalihydrat geschüttelt, filtrirt, der Aether abdestillirt und der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene Dibenzyl schmolz bei 52° und gab bei der Analyse richtige Zahlen.

Es war nun noch der bei 260 bis 275° siedende, flüssig gebliebene Antheil zu untersuchen. Dieser Antheil rauchte schwach an der Luft und zersetzte sich theilweise mit Wasser; es schied sich dann das gelöste Stilben und Dibenzyl aus. Durch fractionirte Destillation konnte noch etwas Kohlenwasserstoff herausgebracht werden und der Siedepunkt sank dadurch bis auf 250°. Allein derselbe wurde niemals constant und die Flüssigkeit enthielt noch immer Kohlenwasserstoff. Dieser Antheil konnte aber möglicherweise gerade die Toluol oder Benzylphosphorverbindung, welche wir suchten, enthalten. Wir beschloßen daher die ganze Menge mit Wasser zu zersetzen und die so eventuell gebildete, substituirte phosphorige Säure durch Oxydation in die entsprechende, jedenfalls leichter zu untersuchende Phosphinsäure überzuführen. Das Oel wurde dazu mit viel Wasser gekocht, vom ausgeschiedenen Kohlenwasserstoff abfiltrirt und das Filtrat mit Chlorgas gesättigt. Dadurch schied sich allmählig eine ziemlich beträchtliche Menge einer Verbindung in glänzenden, weissen Blättchen aus, welche sich der qualitativen Analyse nach jedoch als chlorhaltig erwies. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, ergab sie

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C	30.40	30.34	—
H	2.18	2.59	—
P	11.25	11.55	11.33
Cl	38.66	38.6	38.19
O	17.42	—	—
	100.00.		

Aus diesen Zahlen geht unzweideutig die Formel



hervor, d. h. es war also durch das Chlor nicht nur die phosphorige Säure in Phosphinsäure übergeführt, sondern auch 3 Wasserstoffatome durch 3 Chlor ersetzt.

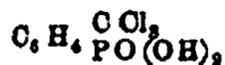
¹⁾ Jahresber. f. Ch. 1872, 570.

Die Trichlortolylphosphinsäure, wie wir die Verbindung vorläufig benannt haben, bildet weisse bis grauweisse Blättchen und ist sehr voluminös, ungefähr wie eine sublimirte Säure der aromatischen Reihe. Sie schmilzt bei 190.5° und ist nicht unersetzt sublimirbar. Im kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich.

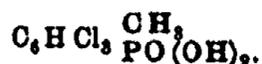
Die Zusammensetzung der Säure wurde durch die Analyse des Silbersalzes bestätigt. Dasselbe entsteht beim Fällen einer neutralen Lösung der Säure in Ammoniak durch Silbernitrat. Es ist ein fast weisses Pulver, bräunt sich nicht am Licht und ist in Ammoniak und in Salpetersäure löslich.

	Berechnet.	Gefunden.
Ag,	44.12	44.19.

Die Säure hat entweder die Constitution

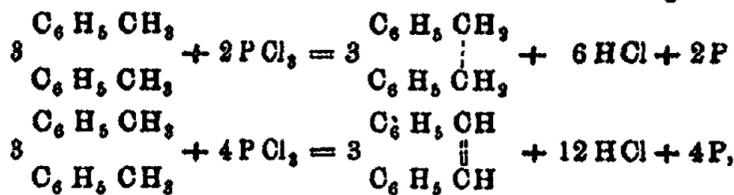


oder

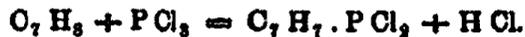


Doch halten wir die erstere für wahrscheinlicher.

Die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Toluol geht demnach in zweifacher Weise vor sich. Einerseits und zwar überwiegend wird



andererseits tritt auch Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch den PCl_2 -Rest ein:



Es ergibt diese Reaction also die Homologen des Phosphenylchlorids und damit eine fast endlose Reihe neuer Verbindungen.

Karlsruhe, October 1875.

387. A. Michaelis: Ueber aromatische Arsenverbindungen.

(Erste [vorläufige] Mittheilung.)

(Aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 25. October; verles. in d. Sitzung v. Herrn Liebermann.)

Graef¹⁾ und ich haben kürzlich gezeigt, dass durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Quecksilberdiphenyl Phosphenylchlorid ent-

¹⁾ Diese Ber. VIII, 929.

steht. Es lag danach sehr nahe, auch die Einwirkung andererer Metallochloride auf Quecksilberdiphenyl zu studiren, vor allem des Arsen-trichlorids. Ich erhitzte dazu einen Ueberschuss von reinem bei 183° siedendem Arsenchlorid mit etwa 20 Gr. Quecksilberdiphenyl im zugeschmolzenen Rohr auf 170° . Es hatte sich dadurch in der schwarz gewordenen Flüssigkeit sehr bald ein fester krystallinischer Körper ausgeschieden, von welchem sich die Flüssigkeit sehr leicht abgessen liess. Diese lieferte bei der fractionirten Destillation, ausser unverändertem Arsenchlorid zwei Produkte, eine bei 249° siedende Flüssigkeit und wenig eines weissen, festen, in Wasser nicht löslichen Körpers. Erstere zeigte nach einigen Destillationen sehr bald einen constanten Siedepunkt (249°) und gab bei der Analyse (nach Carius ausgeführt) 31.5 pCt. Chlor, während das zu erwartende Phenylarsenchlorid 31.9 pCt. Chlor verlangt.

Das Phenylarsenchlorid $\text{AsCl}_2 \text{C}_6\text{H}_5$ ist eine farblose, sehr schwere, das Licht stark brechende Flüssigkeit von schwachem unangenehmen Geruch. Mit Wasser zersetzt sie sich nur sehr schwer, mit Alkalien leicht und ebenso leicht mit Salpetersäure unter Entwicklung von rothen Dämpfen, wahrscheinlich unter Bildung der entsprechenden Arsensäure. Mit Chlor bildet es ein flüssiges Additionsprodukt, welches von Wasser unter heftigem Zischen zersetzt wird. Bei Anwendung von wenig Wasser krystallisirt das Ganze beim Erkalten sofort, indem ohne allen Zweifel die Arsensäure $\text{C}_6\text{H}_5 \text{AsO}(\text{OH})_2$ sich ausscheidet.

Der zweite neben Phenylarsenchlorid gebildete weisse Körper ist noch nicht untersucht, er ist wahrscheinlich Diphenylarsenchlorid, also eine Verbindung, aus welcher sich die Phenylderivate des Kakodyls erhalten liessen.

Der feste, im Rohr ausgeschiedene Körper gab an Wasser eine Quecksilberverbindung ab, so dass sich also hiernach HgCl_2 gebildet haben kann



Das Phenylarsenchlorid eröffnet die Aussicht auf neue Reihen von Verbindungen, welche denen des Phosphenylchlorids analog sein werden und deren Untersuchung ich mir zunächst noch reserviren möchte. Zugleich ist auch durch diese Reaction die Aussicht eröffnet, das Phenyl mit Antimon, Wismuth, Bor, Titan u. s. w. zu verbinden.

Karlsruhe, den 22. October 1875.

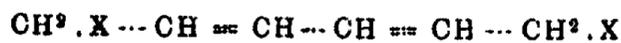
388. A. Martinoff: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 25. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bekanntlich existiren mehrere Dichlorpropylene $C^5H^4Cl^2$, die mehr oder weniger gut untersucht sind. Friedel und Silva¹⁾ haben neuerdings ein solches vom Siedepunkt 106° aus dem, durch Addition von HCl zu Epichlorhydrin dargestellten, bei 174° siedenden Dichlorhydrin mittelst P^2O^5 erhalten und schreiben demselben folgende Structurformel: $CH^2 \cdot Cl - CH = CH \cdot Cl$ zu. Andererseits hat Hartenstein²⁾, aber unter etwas anderen Bedingungen, durch Einwirkung von dem, auch durch Addition von HCl zu Epichlorhydrin dargestellten Dichlorhydrin, das nach ihm bei 175° siedet, auf P^2O^5 eine bei 109° siedende Verbindung dargestellt, welche er Allylendichlorid nennt,

und für die er folgende Formel $CH^2 \cdot Cl - \overset{\parallel}{C} - CH^2 \cdot Cl$ für wahrscheinlich hält; diese Formel scheint mir indess ungenügend bewiesen und der Körper selbst mit dem Dichlorpropylen von Friedel und Silva identisch zu sein.

Von der Annahme ausgehend dass die von Friedel und Silva angenommene Structur des bei 106° siedenden Dichlorpropylen richtig ist, will ich versuchen aus denselben, durch theilweise Wegnahme von Chlor, zu einer Verbindung von der Formel



zu gelangen. Ich habe zu dem Zweck zunächst das Dichlorpropylen $CH^2 \cdot Cl - CH = CH \cdot Cl$ in grösserer Menge darstellen müssen. Das Verfahren von Friedel und Silva gab immer nur geringe Ausbeute, noch unerfreulicher war diese nach Hartenstein's Methode. Es ist mir endlich, durch Aenderung der Reactionsbedingungen der P^2O^5 auf Dichlorhydrin gelangen, fast die Hälfte der theoretischen Ausbeute an Dichlorpropylen zu gewinnen. Diese Reactionsbedingungen werde ich später mittheilen.

Das Dichlorpropylen habe ich zunächst in den Monochlorallyl-essigäther $CH^2 \cdot OC^2H^3O - CH = CH \cdot Cl$ verwandelt. Hierzu Dichlorpropylen mit der Molekularmenge wasserfreien essigsauren Kalis in absolutem Alkohol einen ganzen Tag lang mit aufsteigendem Kühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Filtriren vom ausgeschiedenen KCl, wurde der Alkohol abdestillirt, die zurückgebliebene Flüssigkeit gewaschen und getrocknet der Rectification unterworfen. Sie lieferte eine bewegliche, wasserhelle, dem gewöhnlichen Essigäther ähnlich

¹⁾ Compt. rend. 75, 81.

²⁾ J. pr. Ch. 7, 810.

riechende, in Wasser ziemlich unlösliche, zwischen 156° und 159° siedende Flüssigkeit, deren Analyse zu der Formel $C^5 H^7 Cl O^2$ führte. Natrium wirkt auf diesen Essigäther ein, und ich hoffe so zu der gesuchten Verbindungsgruppe zu gelangen.

Leipzig, October 1875.

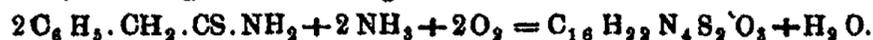
Dr. O. Bach's analytisches Laboratorium.

389. August Bernthsen: Ueber eine dem Acediamin entsprechende Base aus Alphatoluylsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 27. October.)

In einer früheren Notiz ¹⁾ habe ich mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzylcyanid ausser dem theoretisch erwarteten und auch von Colombe und Spica beobachteten Sulfamid (Thioalphatoluylamid) noch eine andere schwefelhaltige Verbindung entstanden sei. Während ersteres bei 97° schmilzt nach der Formel $C_8 H_9 N S$ zusammengesetzt ist, sich beim Erhitzen auf 120° in Benzylcyanid und Schwefelwasserstoff zersetzt und aus den Lösungen von Metallsalzen ($Pb [O, H, O_2]_2$, $Hg Cl_2$) die Schwefelmetalle ausfällt, schmolz die andere Verbindung, schon vorher gebräunt, unter Zersetzung bei 197—198° und gab mit Bleiacetat und mit Quecksilberchlorid weisse, krystallinische Niederschläge. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass sich ein mit dem Thioalphatoluylamid isomerer Körper gebildet habe. Diese Vermuthung bewies sich jedoch als irrig; die Substanz besitzt zahlreiche Analysen zufolge die Zusammensetzung $C_{16} H_{22} N_4 S_2 O_3$ und entsteht, wie besondere Versuche festgestellt haben, nicht durch Einwirkung von NH_3 allein auf das Thioalphatoluylamid, sondern unter gleichzeitigem Eintritt von O aus der Luft, nach folgender Gleichung:



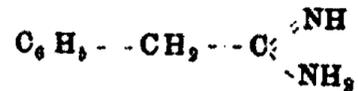
Sie krystallisirt aus Alkohol in weissen, langen, spröden Nadeln, aus Wasser in dicken, oft hohlen Prismen; in Aether ist sie kaum, in Alkohol und kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser dagegen leicht löslich.

Der weisse Niederschlag, welchen Bleiacetat in der wässrigen Lösung hervorbringt, ist nicht etwa ein Bleisalz der unzersetzten Substanz, sondern ist kohlenstofffrei und erweist sich durch seinen Bleigehalt und seine physikalischen Eigenschaften (er verglimmt beim

¹⁾ Diese Berichte VIII, 691.

Erhitzen wie Zunder) als unterschwefligsaures Blei (Bleigehalt berechnet 64.89 pCt., gefunden 64.84 und 64.98 pCt. Pb.)

Durch H_2SO_4 oder HCl wird die Substanz schon in der Kälte zersetzt; es scheidet sich Schwefel aus und die Flüssigkeit entwickelt einen intensiven Geruch nach schwefliger Säure. In der salzsauren Lösung entsteht alsdann auf Zusatz von Platinchlorid ein schön krystallisirendes Platindoppelsalz, dessen Analysen die Formel $(C_6H_{10}N_2, HCl)_2 \cdot PtCl_4$ ergeben. Es ist also das Platinsalz einer neuen Base $C_6H_{10}N_2$ entstanden, welcher die Constitution



zukommen muss.

Die Substanz $C_{16}H_{22}N_4S_2O_3$ ist mithin das unterschweflig-

saure Salz derselben: $(C_6H_9 - - CH_2 - - C \begin{array}{l} \nearrow NH \\ \searrow NH_2 \end{array})_2 H_2S_2O_3$.

Vielleicht bildet sich aus dem Sulfamid mit NH_2 zunächst das schwefelwasserstoffsäure Salz der Base, welches dann analog dem Kaliumsulfhydrat sich an der Luft zu Hyposulfit oxydirt. Den Mechanismus der Reaction werden erst spätere Versuche vollkommen feststellen.

Das essigsäure Salz: $C_6H_{10}O_2 \cdot C_2H_4O_2$ wird erhalten, wenn man das unterschwefligsaure Salz mit Bleiacetat fällt, aus dem Filtrat das Blei entfernt und zur Trockene verdampft. Der Rückstand, durch Behandeln mit Aether von einer kleinen Menge wohl durch Zersetzung entstandenen α Toluylamids befreit, liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, glänzende, sternförmig gruppirt Nadeln, welche in Alkohol und Wasser leicht, in Aether wenig löslich sind und bei 192—193 schmelzen. Sie sind nicht zerfließlich; durch HCl und $PtCl_4$ bildet sich das oben besprochene Platinsalz.

Das salzsaure Salz konnte bisher aus der wässrigen Lösung nur als dicker Syrup erhalten werden, der jedoch bei längerem Stehen unter dem Exsiccator allmählich zu erstarren scheint. Er zieht Wasser aus der Luft an und ist mit diesem und mit Alkohol in jedem Verhältniss mischbar.

Das schwefelsäure Salz, durch Verdampfen der unterschwefligsauren Base mit H_2SO_4 u. s. w. erhalten, ist hygroskopisch, in Wasser sehr löslich und bildet beim Erkalten der concentrirten wässrigen Lösung eine weisse, strahlig krystallinische Masse.

Die freie Base wird aus den Salzen durch Erwärmen mit Kalilauge in Gestalt von Öeltröpfchen abgeschieden, welche beim Erkalten erstarren; zugleich aber tritt ein Geruch nach NH_3 auf, welcher auf eintretende Zersetzung hinweist. Die unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln erhaltene Base stellt weisse, in Alkohol und Aether

leicht, auch in warmem Wasser und verdünnten Kali ziemlich lösliche Blättchen dar, welche nicht ohne Zersetzung sublimirt werden können; beim Erkalten der geschmolzenen Base erhält man eine strahlig krystallinische Masse.

Diese neue Base, $C_6H_5-CH_2-CO-NH_2$ scheint zum Strecker'schen Acediamin¹⁾ in derselben Beziehung zu stehen wie die Alphetolylsäure (Phenyllessigsäure) zur Essigsäure; sie dürfte daher vorläufig als Phenylacediamin bezeichnet werden. Ihr salzsaures Salz besteht aus den Elementen von Benzylcyanid und Chorammonium und wird sich aus diesen beiden vielleicht in ähnlicher Weise darstellen lassen wie das Guanidin aus Cyanamid und Salmiak. Es wird ein diesbezüglicher Versuch angestellt werden.

Wendet man Anilin statt Ammoniak an, so scheint die Reaction in ähnlicher Weise zu verlaufen; es scheiden sich beim Stehen der vermischten Lösungen allmählig Krystalle ab, welche der Analogie nach ein Salz des einfach phenylirten Phenylacediamins darstellen würden. Versuche mit anderen Cyaniden und NH_3 , resp. substituirten Ammoniaken sind bereits in Angriff genommen worden.

330. A. Pinner: Ueber einige bei der Darstellung von Crotonchloral erhaltene Nebenprodukte.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Octob. vom Verfasser.)

Vor längerer Zeit stellte mir Hr. Krämer in grösserer Quantität ein Oel zur Disposition, welches einen äusserst stechenden, die Augen aufs heftigste reizenden Geruch besass, einen Geruch, der auffallend an den so charakteristischen des Crotonaldehyds erinnerte. Das Oel war beim Umkrystallisiren des rohen Crotonchloralhydrats und Absaugen der Krystalle als schwere, unter dem wässerigen Filtrate befindliche Flüssigkeit erhalten worden. Denselben stechenden Geruch habe ich bei eigenen Darstellungen von Crotonchloral öfters beobachtet, wenn ich das Rohprodukt im Wasserdampfstrom destillirte. Alsdann zeigten die ersten Portionen des übergegangenen Crotonchloralhydrats diesen Geruch aufs deutlichste.

Das von Hrn. Krämer mir zur Untersuchung übergebene Oel war als Nebenprodukt erhalten worden beim Einleiten von Chlor in stark alkoholhaltigen Aldehyd (sog. Aldehyd von 50 pCt.), und ich habe daher unter anderen auch die Produkte daraus isoliren können,

¹⁾ Strecker, Annal. d. Chem. 108, 821.

welche bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol entstehen, wie Chloral, Aethylidenchlorid, Dichloracetal, nebst grossen Mengen von Essigäther. Crotonaldehyd selbst konnte ich darin nicht auffinden. Alle Produkte, welche nach sehr anhaltendem Fractioniren unter 130° siedeten, besaßen in keiner Weise den stechenden Geruch desselben. Dagegen erhielt ich, wenn auch nicht in allzu beträchtlicher Quantität, so doch genügend viel, um verschiedene Derivate daraus darzustellen, ein zwischen $140-150^{\circ}$ siedendes Oel, welches den stechenden Geruch des Crotonaldehyds in auffallendem Maasse zeigte, und welches sich als der einfach gechlorte Crotonaldehyd erwies. Freilich habe ich es durch Fractioniren nicht völlig reinigen können, die Siedepunkte der beiden höher gechlorten Aldehyde liegen zu nahe, um nicht mit demselben zugleich zum kleinen Theil überzugehen. Daher habe ich auch den Kohlenstoff zu niedrig, das Chlor zu hoch gefunden.

Gefunden:

C = 42.37 pCt., H = 4.67 pCt., Cl = 38.04 pCt., 38.31 pCt.

Berechnet:

C = 45.98 pCt., H = 4.79 pCt., Cl = 33.97 pCt.

So wenig die gefundenen Zahlen mit den für die Formel C_4H_5ClO berechneten übereinstimmen, ist durch die aus ihm dargestellten Derivate dieser Körper doch als Monochlorcrotonaldehyd unzweifelhaft festgestellt.

Der einfach gechlorte Crotonaldehyd ist eine farblose, ölige, höchst stechend riechende Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit ihre Farbe ändert, erst gelb, dann gelbbraun, zuletzt braunschwarz wird. Sie bildet kein Hydrat. Ihr Siedepunkt liegt bei ca. 147° . Der Monochlorcrotonaldehyd absorbiert mit grosser Begierde noch zwei Atome Brom.

Fügt man zu Chlorcrotonaldehyd, der durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser kalt gehalten wird, nach und nach Brom mit der Vorsicht hinzu, dass durch die Reactionswärme die Flüssigkeit nicht erwärmt wird, so addirt sich ein Mol. Br hinzu, ohne dass Bromwasserstoffentwicklung eintritt. Man erhält hierbei ein schweres farbloses Oel, welches unter Wasser nach längerer Zeit erstarrt. In Alkohol oder Aether gelöst bleibt das Produkt nach Verdunstung des Lösungsmittels ölförmig zurück, und ist dann erst wieder nach Wochen bei öfterem Befeuchten mit Wasser zum Erstarren zu bringen. Die erstarrte Masse ist das Hydrat des Monochlorbibrombutylaldehyds $C_4H_5ClBr_2O + H_2O$:

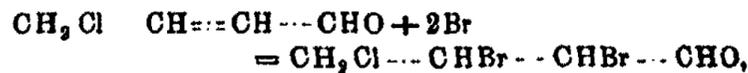
Gefunden:

16.62 pCt. C, 2.99 pCt. H, 68.09 pCt. Cl + Br

Berechnet:

16.9 pCt. C, 2.5 pCt. H, 68.8 pCt. Cl + Br

Dieser Körper unterscheidet sich, wie man sofort sieht, von den Chloralen und dem Bromal durch seine Trägheit in der Hydratbildung. In ihm befinden sich die drei Halogene an verschiedenen Kohlenstoffatomen:



und man könnte wohl die Löslichkeit, mit welcher er sein Hydrat erzeugt, diesem Vertheiltsein der Halogene beimessen.

Wie oben erwähnt, entsteht der Chlorbibrombutylaldehyd nur, wenn bei der Einwirkung von Brom auf Chlorcrotonaldehyd jede Erwärmung vermieden wird. Fügt man hingegen das Brom ziemlich schnell zum nicht durch äussere Abkühlung kalt gehaltenen Chlorcrotonaldehyd, so dass eine starke Erwärmung eintritt, so entweichen Ströme von Bromwasserstoff, es wird weit mehr als ein Mol. Br aufgenommen, und man erhält schliesslich, nachdem man noch zu Ende der Reaction einige Zeit von Aussen her erwärmt hat, eine dicke, ölige Flüssigkeit, welche mit Wasser theilweise erstarrt. Die erstarrte Masse ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht löslich, aus welchem sie durch Hinzufügen von Wasser als Oel niederfällt (Crotonchloralhydrat zeigt dasselbe Verhalten). Das Oel erstarrt dann erst, wenn der Alkohol verdunstet ist. Nur das krystallinische Produkt, kleine weisse Nadelchen, ist analysirt worden und zeigte sich als das Hydrat des Monochlortribromcrotonaldehyds oder des einfach gebromten Crotonchlorobromals $\text{C}_4\text{H}_2\text{ClBr}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

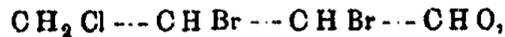
Gefunden:

C = 13.59 pCt., H = 1.82 pCt., Cl = 7.98 pCt., Br = 66.95 pCt.

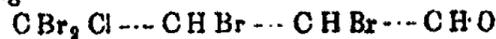
Berechnet:

C = 13.35 pCt., H = 1.11 pCt., Cl = 9.88 pCt., Br = 66.76 pCt.

Die Entstehung dieses Körpers, wenn anders ihm die zugeschriebene Formel und nicht etwa die um 2 H reichere zukommt, ist leicht zu erklären. Zuerst entsteht durch Addition der Chlorbibromaldehyd:



alsdann werden die beiden H von CH_2Cl durch Br ersetzt, so dass die Verbindung



entsteht, welche noch ein HBr abspaltet und entweder

$\text{CBr}_2\text{Cl} \text{---} \text{CH}::\text{CBr} \text{---} \text{CHO}$ oder $\text{CBr}_2\text{Cl} \text{---} \text{CBr}::\text{CH} \text{---} \text{CHO}$ schliesslich erzeugt wird.

Es mag hier gleich hervorgehoben werden, dass dieses gebromte Chlorobromal der Crotonreihe nicht das einzige Produkt der Einwirkung von Brom auf Chlorcrotonaldehyd ist. Es ist nämlich die Krystalmasse von einem dicken Oel durchtränkt, von welchem sie nur durch scharfes Pressen befreit wird. Das Oel scheint ein minder hoch

gebromtes Produkt zu sein, wie ich aus der Analyse eines Derivats, das weiter unten besprochen werden soll, schliessen zu können glaube. Es selbst habe ich in analysirbarem Zustande noch nicht erhalten.

Das gebromte Crotonchlorobromalhydrat besitzt den charakteristischen Geruch der Choralhydrate in hohem Maasse. es krystallisirt in feinen Nadelchen, die leicht sich verfilzen, schmilzt bei 78° zu einer trüben Flüssigkeit (Dissociation in Chlorobromal und Wasser) und beginnt bei 110° unter Zersetzung zu sieden. Es scheint in kaltem Wasser nicht weniger löslich zu sein, als in heissem, weshalb ich es aus Wasser nicht habe umkrystallisiren können.

Der Monochlortribromaldehyd wird durch Natronlauge in analoger Weise wie das Crotonchloral zersetzt. Es wird CO und HBr abgespalten, und es entsteht ein höher als 150° siedendes, im ersten Augenblick süsslich und stechend riechendes Oel, dessen Dampf die Augen in hohem Maasse angreift. Nach sehr kurzer Zeit achon nimmt es einen phosgenartigen Geruch an. Seine Zusammensetzung ist jedenfalls C_4HClBr_3 , ich habe es jedoch in so geringer Menge erhalten, dass eine Analyse nur sehr annähernde Zahlen ergab.

In gleicher Weise wie beim Crotonchloral gelingt die Oxydation des gebromten Crotonchlorobromals leicht durch rauchende Salpetersäure, nur ist die Oxydation noch träger wie bei jenem. Uebergiesst man das Hydrat des Chlortribromcrotonaldehyds mit etwa der dreibis vierfachen Menge rauchender Salpetersäure, so verflüssigt sich das Hydrat, ohne sich vollständig zu lösen. Allmählig löst es sich namentlich beim Erwärmen vollständig auf und man erhält nach dem Abdestilliren der Salpetersäure ein Oel, welches nach einiger Zeit theilweise zu schönen, weissen Blättchen erstarrt, während ein anderer Theil des Oels dickflüssig bleibt. Die Krystalle werden vom Oel getrennt und durch starkes Pressen von etwa anhängendem Oel befreit. In der Analyse gaben sie folgende Zahlen:

Gefunden:

C = 13.67 pCt. H = 1.28 pCt., Cl = 8.95 pCt., Br = 68.53 pCt.

Berechnet:

C = 13.43 pCt., H = 0.56 pCt., Cl = 9.93 pCt., Br = 67.13 pCt.

Aus den gefundenen Zahlen lässt sich nur die Formel $C_4H_2ClBr_3O_2$ d. h. die der Monochlortribromcrotonsäure berechnen.

Diese Säure ist eine in kleinen Blättern krystallisirende, fast geruchlose, bei 140° schmelzende Substanz.

Auch mit Blausäure scheint der Monochlortribromcrotonaldehyd eine Verbindung einzugehen. Erwärmt man nämlich denselben mit alkoholischer Blausäure längere Zeit am Rückflusskühler und schüttet das Reductionsprodukt in vieles Wasser, so sinkt ein schweres Oel zu Boden, das nicht mehr den charakteristischen Chloralgeruch be-

sitzt, beim Erwärmen jedoch denselben wieder annimmt. - Es scheint demnach diese Verbindung leicht zersetzbar zu sein. Da sie bis jetzt nicht krystallisiert erhalten werden konnte, habe ich sie nicht analysiert.

Hier sei endlich einer Beobachtung Erwähnung gethan, die ich bei der Zersetzung des Rohprodukts der Einwirkung von Brom auf Monochlorcrotonaldehyd durch Natronlauge gemacht habe. Ich erhielt nämlich ein Oel, welches von ca. 90—160° siedete, dessen Geruch anfangs süßlich, aber schon nach einer Stunde stark phosgenartig war. Als die zwischen 100—110° siedende Fraction der Analyse unterworfen wurde, ergab sie Zahlen, welche ziemlich deutlich auf eine Verbindung $C_6 H_9 Cl Br$ hinweisen:

Gefunden:
 $C = 23.13 \text{ pCt.}$, $H = 2.9 \text{ pCt.}$, $Cl + Br = 77.10 \text{ pCt.}$

Berechnet:
 $C = 23.45 \text{ pCt.}$, $H = 1.3 \text{ pCt.}$, $Cl + Br = 75.25 \text{ pCt.}$

Ob diese Substanz in der That eine einheitliche und aladann das Zersetzungsprodukt eines Monochlorbromcrotonaldehyds ist, dem natürlich die Constitution:



zukommen würde, lässt sich vorläufig nicht entscheiden. Unwahrscheinlich ist diese Anschauung durchaus nicht, da wie oben mehrfach hervorgehoben, sowohl beim Chlorobromal wie bei der daraus dargestellten Säure neben der krystallisirenden Substanz eine ölförmige sich befindet, die zuviel von der festen aufgelöst enthält, um analysirbar zu sein.

Der Monochlorcrotonaldehyd ist, wie gesagt, aus dem stechend riechenden Oele isoliert worden, welches Hr. Krämer beim Umkrystallisiren des Crotonchloralhydrats erhalten hatte. Bei eigenen Darstellungen von Crotonchloral habe ich selbst gegen Ende der Destillation beobachtet, dass das übergehende Destillat nicht mehr die Fähigkeit besitzt mit Wasser zu erstarren, und ich habe aus mehreren grösseren Operationen, bei denen stets fast 2 Kg Crotonchloralhydrat gewonnen wurden, eine leider sehr geringe Menge ölförmiger Substanz erhalten, welche zwischen 215—220° siedete, in geringem Grade Chloralgeruch besass, nicht aber das Vermögen, ein Hydrat zu liefern.

Die Zusammensetzung des Körpers deutet sowohl auf eine Formel $C_6 H_9 Cl_3 O$ als auch $C_6 H_7 Cl_3 O$:

Theorie für $C_6 H_9 Cl_3 O$:	Versuch:	Theorie für $C_6 H_7 Cl_3 O$:
$C = 35.38 \text{ pCt.}$	37.22 pCt.	35.73 pCt.
$H = 4.42 \text{ pCt.}$	4.59 pCt.	3.47 pCt.
$Cl = 52.33 \text{ pCt.}$	49.30 pCt.	52.86 pCt.

Bei der geringen Menge von Substanz, welche mir zur Verfügung stand, habe ich keine häufigen Fractionirungen zur grösseren

Reinigung der Substanz unternehmen können. Ob sie nach der ersten oder nach der zweiten Formel zusammengesetzt ist, muss vorläufig unentschieden bleiben. Aber in jedem Falle scheint mir diese Substanz, über deren Constitution ich mich bis nach genauerer Erforschung jeder Betrachtung entschlage, Interesse genügend zu bieten, um sie einer Erwähnung an dieser Stelle werth zu halten. Ein Oxydationsversuch mit einer sehr geringen Menge misslang. Bessere Resultate erhielt ich, als ich das durch Basen daraus entstehende Zersetzungsprodukt darstellte. Man erhält nämlich beim Zersetzen des Körpers mit Natronlauge eine süßlich riechende, zwischen 144—148° siedende Flüssigkeit, deren Analyse auf eine Verbindung $C_5 H_8 Cl_2$ (oder $C_5 H_6 Cl_2$) hindeutet:

Theorie für $C_5 H_8 Cl_2$:	Versuch:	Theorie für $C_5 H_6 Cl_2$:
C = 48.17 pCt.	44.97 pCt. 44.83 pCt.	48.80 pCt.
H = 5.76 pCt.	6.24 pCt. 6.20 pCt.	4.38 pCt.
Cl = 51.07 pCt.	46.85 pCt. 47.04 pCt.	51.82 pCt.

Wie man sieht, war das von mir erhaltene Oel noch verunreinigt mit einem Sauerstoff enthaltenden Körper, da die gefundenen Bestandtheile nur ca. 98 pCt. betragen. Ich vermuthe, dass die Verunreinigung in Dichloracetal bestand, welches bei 183—184° siedet.

Das bei 144—148° siedende Oel addirt leicht noch ein Mol. Br zu seinem Molekül, und es entsteht beim Hinzufügen von Brom zu demselben ein schweres, bei 232—236° unter starker H Br Entwicklung siedendes Oel, dessen Analyse zu der Formel $C_5 H_8 Cl_2 Br_2$ (oder $C_5 H_6 Cl_2 Br_2$) führte:

Theorie für $C_5 H_8 Cl_2 Br_2$:	Versuch:	Theorie für $C_5 H_6 Cl_2 Br_2$:
C = 20.07 pCt.	20. 7 pCt.	20.2 pCt.
H = 2.67 pCt.	2.66 pCt.	2.0 pCt.
Cl = 23.75 pCt.	23.48 pCt.	23.9 pCt.
Br = 53.51 pCt.	52.76 pCt.	53.8 pCt.

Ich hoffe bei späteren Darstellungen von Crotonchloral dieses sechs Kohlenstoffatome enthaltende Derivat des Aldehyds in etwas beträchtlicherer, zu eingehenderem Studium hinreichender Quantität zu gewinnen. Jedenfalls behalte ich mir weitere Mittheilungen darüber vor.

Berlin, Laboratorium d. Kgl. Thierarzneischule.

391. O. Wallach: Ueber die Einwirkung von Kaliumcyanat auf Chloralhydrat.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 27. October.)

Gelegentlich einer ausführlichen Abhandlung über das Verhalten von Cyankalium gegen gechlorte Aldehyde¹⁾ habe ich versprochen, über die eigenthümlichen Produkte, welche bei der Einwirkung von cyansaurem Kalium auf Chloral entstehen, demnächst zu berichten²⁾. Obgleich nun die hierauf bezügliche Arbeit, weil andere Versuche sich zwischen eine schnelle Vollendung drängten, noch keineswegs abgeschlossen ist, so sehe ich mich heut doch veranlasst meine Untersuchung, so weit sie schon seit langer Zeit gediehen ist, vorläufig zu veröffentlichen, weil in dem jüngst erschienenen Heft der Berichte³⁾ sich eine Mittheilung von C. O. Čech befindet, deren Inhalt der Richtung meiner Versuche sehr nahe kommt.

Als ich die Einwirkung von Kaliumcyanid auf Chloral studirte, verstand es sich von selbst, dass ich auch das Verhalten von Kaliumcyanat dabei in das Auge fasste, da ja die Anwesenheit des letzteren im Cyankalium schwer ganz zu vermeiden ist und dazu der Gedanke sehr nahe lag, es möchte die von mir beobachtete eigenthümliche Reaction überhaupt nur der Anwesenheit von cyansaurem Salz zuzuschreiben sein. Der Versuch belehrte mich aber sehr bald, dass die Einwirkung des Kaliumcyanat auf Chloralhydrat gegenüber der des Kaliumcyanids in ganz verschiedener Weise verläuft.

Werden concentrirte wässrige Lösungen von Kaliumcyanat und Chloralhydrat im Verhältniss der Molekulargewichte beider Substanzen gemengt, so tritt alsbald unter heftiger Kohlensäureentwicklung eine Reaction ein und in der Flüssigkeit scheiden sich kleine, weisse Krystallflitter aus. Welche Concentration die angewandten Lösungen haben, ist nicht gleichgültig, denn waren dieselben zu concentrirt, so findet bei der Reaction eine starke Braunfärbung und theilweise Verharzung statt.

In Wasser Aether, Alkohol sind die Krystalle sehr schwer löslich. Beim Kochen mit Alkalien tritt unter Ammoniakentwicklung Zersetzung ein. Beim Erhitzen für sich zersetzt sich der Körper ohne zu schmelzen gegen 200° unter Bräunung; bei höherem Erhitzen tritt ein unangenehmer Geruch auf und eine kohlige Masse bleibt zurück.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 178, p. 288.

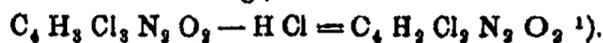
²⁾ L. c. p. 398.

³⁾ VIII, 1174.

	Gefunden.			Theorie.
C	26.50	26.74	—	26.52
H	1.49	1.81	—	1.10
Cl	39.35	39.20	38.67	39.23
N	15.38	14.77	—	15.47
O	—	—	—	17.68
				100.00

aus welchem sich die Formel $C_4 H_3 Cl_3 N_2 O_2$ berechnet.

Man sieht, Zusammensetzung und Eigenschaften unterscheiden die von mir gewonnene Substanz von derjenigen, welche Čech durch gleichzeitige Einwirkung von Kaliumcyanat und Kaliumcyanid auf Chloral oder von Kaliumcyanat auf Chloraldehyd erhielt und für welche er die Formel $C_4 H_3 Cl_3 N_2 O_2$ feststellte. Der Unterschied wird durch 1 Mol. HCl bedingt, denn



Ein weiteres Studium wird vielleicht den Zusammenhang beider Verbindungen klar legen.

Die eben beschriebene Substanz ist beiläufig nicht die einzige, welche ich bei der in Rede stehenden, nicht immer gleich glatt verlaufenen Reaction habe auftreten sehen; unter Umständen bilden sich auf andere Produkte, die ich aber seiner Zeit noch nicht näher untersucht habe.

Erwähnen möchte ich ferner noch, dass nicht nur diese Einwirkung des Kaliumcyanats, sondern auch die Reaction anderer den Cyaniden chemisch nahe stehender Substanzen mit Chloraldehyd schon seit längerer Zeit meine Aufmerksamkeit erregt hat.

So findet unter gewissen Bedingungen zwischen Chloraldehyd und Rhodankalium eine sehr heftige Wechselwirkung statt, welche ich noch zu studiren gedenke und sehr bemerkenswerth ist auch das Verhalten von gelbem Blutlaugensalz gegenüber jenem reactionsfähigen Aldehyd. Kocht man nämlich eine wässrige Lösung von Kaliumferrocyanid und Chloraldehyd nur kurze Zeit, so entweicht Blausäure und es scheidet sich ein reichlicher, grünblauer Niederschlag aus.

¹⁾ Wie es scheint durch einen Druckfehler ist in der Mittheilung von Čech grade diese Formel einmal für die Formel $C_4 H_2 Cl_3 N_2 O_2$ gebraucht.

392. C. Bischoff: Ueber Chlorderivate des Acetons.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. October vom Verfasser.)

(Zweite Mittheilung).

Ueber die Chlorderivate des Acetons liegen bis jetzt nur nach einzelnen Richtungen hin eingehendere Mittheilungen vor. Besonders sind das Dichloraceton und das Monochloraceton in den Kreis der Untersuchung gezogen worden, während die höher chlorirten Produkte entweder nur als geringfügige Nebenprodukte bei der Einwirkung des Chlors auf Aceton direkt beobachtet wurden oder auch gar nicht entstanden, indem als Endprodukt der Sättigung das Dichloraceton hingestellt wird. Vor drei Jahren habe ich die Untersuchung der Chlorderivate des Acetons¹⁾ nach einer bestimmten Richtung hin unternommen, nämlich auf ihr Verhalten gegen Blausäure und begann die Eigenschaften der sich aus diesem Process ableitenden Derivate zu studiren. Diese Untersuchung habe ich damals nicht fortgesetzt, weil eine vorläufige Mittheilung der HH. Glutz und Fischer²⁾, die mir beim Durchsuchen der Literatur entgangen, die Beschäftigung mit ähnlichen Versuchen angekündigt. Seitdem ist dieser vorläufigen Mittheilung keine Erweiterung zugefügt worden, und so habe ich denn meine Arbeit wieder aufgenommen, zumal die Methode der Darstellung der von mir untersuchten Acetonderivate, durch Blausäureaddition und Umwandlung derselben erhalten, in keiner Weise mit den von Glutz und Fischer mitgetheilten Versuchen collidirt. — Die Resultate, die ich bis jetzt bei der Fortsetzung meiner Untersuchung erhalten habe, lege ich im Folgenden der Gesellschaft vor.

Das Aceton, das zu der Darstellung der Chlorderivate verwerthet wurde, war zweierlei Art. Erstens gebrauchte ich absolut reines Aceton aus dem Acetonnatriumbisulfid abgeschieden, zweitens das gewöhnlich als reines Aceton in den Handel kommende Produkt von 56° bis 58° siedend, dem weder durch Fractionirung noch durch Chlorcalcium die ihm beigemengten beträchtlichen Quantitäten von Methylalkohol entzogen werden können.

Beide Produkte waren aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum bezogen und lieferten bei der Chlorirung insofern verschiedene Resultate, als bei dem absoluten Aceton die Chlorirung nicht über das Trichloraceton hinausgeht, während das Methylalkoholhaltige Aceton durch die Beimischung des Methylalkohols, der gewissermaassen als verdünnendes Medium wirkt, eine höhere Chlorirung vorzugsweise bis zum Quadrichloraceton gehend gestattet.

¹⁾ Berichte V, 868, 968.²⁾ Journ. f. pr. Ch. N. F. I, 141; IV, 53.

Dichloraceton.

Bei der Sättigung des Acetons mit Chlor wird nach den Versuchen von Fittig¹⁾, Glutz und Fischer²⁾ und Mulder³⁾ vorzugsweise Dichloraceton gebildet. Ich habe meine früheren Versuche, die mir das Monochloraceton lieferten mit absolutem Aceton neben dem methylalkoholhaltigen vom Siedepunkt 56° — 58° wiederholt und bin ich dadurch in den Stand gesetzt worden aufzuklären, warum mir das Dichloraceton entgangen ist, trotzdem ich anscheinend ganz nach den Angaben von Borsche und Fittig⁴⁾ verfahren. Ich habe früher mit dem sogenannten reinen Aceton gearbeitet, durch Fractioniren aus dem käuflichen gewonnen. Die Erscheinungen beim Einleiten von Chlor in dies methylalkoholhaltige Produkt sind aber ganz andere als bei der Verwerthung des absoluten Acetons. Bei dem ersteren treten die Salzsäurenebel während des Einleitens bei starker Abkühlung weit früher auf, als bei dem letzteren, und ebenso nimmt das methylalkoholhaltige Produkt verhältnismässig früh, jedenfalls noch durchaus ungesättigt eine gelbgrüne Färbung an, während absolutes Aceton bis zur Sättigung in der Kälte farblos bleibt. Da die eben erwähnten Stadien des Processes aber nach Borsche und Fittig Dichloraceton vermuthen liessen, wurde das Einleiten des Chlors unterbrochen, getäuscht durch die Erscheinungen, die das reine Aceton unter analogen Bedingungen nicht geliefert hätte. Aus einem solchen Produkt lässt sich aber alsdann kein Dichloraceton sondern nur Monochloraceton isoliren.

Das absolute Aceton verwandelt sich bei vollkommener Sättigung mit Chlor in der Kälte in fast vollständig reines Dichloraceton. Zur Entfernung der bedeutenden Quantitäten absorbirter Salzsäure bediente ich mich des von Borsche und Fittig empfohlenen Digerirens am umgekehrten Kühler, das ungleich bessere Resultate liefert als Waschen und Behandeln mit Calciumcarbonat. Das Produkt blieb völlig farblos, begann beim Fractioniren bei 115° zu sieden, die grösste Menge ging bis 130°, nur geringe Quantitäten bis 170° über. Nach wenigen Destillationen war das Produkt vollkommen reines Dichloraceton constant bei 120° siedend, von einem angenehmen, etwas scharfen, einen süssen Nachgeschmack lassenden Geruch. Die Analyse des Produktes lieferte die Werthe:

	Gefunden.	Theorie.
C	28.2	28.8
H	3.35	3.1
Cl	56.05	55.9.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CX, 28.

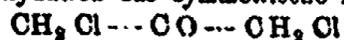
²⁾ Journ. f. pr. Chem. N. F. IV, 52.

³⁾ Berichte V, 1007.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXXIII, 111.

Sorgt man beim Einleiten des Chlorgases in absoluten Aceton nicht gut für Abkühlung, ist auch ferner das Chlorgas nicht absolut trocken, so dass sich Wasser im Reactionsprodukt bemerken lässt, so geht bei schliesslicher Erwärmung des Produktes und Sättigung im Sonnenlicht die Einführung des Chlorgases weiter und schreitet bis zum Trichloraceton fort, welches letztere ich in fast gleicher Quantität mit noch vorhandenem Dichloraceton aus dem absoluten Aceton abscheiden konnte. — Die Sättigung des methylalkoholhaltigen Acetons unter gleichen Umständen liefert allerdings auch Dichloraceton, in grösseren Quantitäten jedoch die höheren Produkte und wurde daher vorzugsweise zur Gewinnung der letzteren verworther.

Vom Dichloraceton bis zum Pentachloraceton lassen sich für die Chlorderivate zwei Formeln aufstellen, je nachdem die Methylgruppen symmetrisch oder unsymmetrisch angegriffen werden. Ueber Constitution der bisher bekannten Derivate ist bis jetzt wenig bekannt. Nur das Dichloraceton ist daraufhin untersucht worden. Für das gewöhnliche Dichloraceton (Siedepunkt 120°) wird bekanntlich allgemein die Constitution $\text{CH}_3\text{---CO---CHCl}_2$ angenommen. Aus dem symmetrischen Dichlorhydrin, vom Siedepunkt 174° , aus Epichlorhydrin dargestellt, haben Markownikoff¹⁾ und Glutz und Fischer²⁾ durch Oxydation das symmetrische Dichloraceton



erhalten. Markownikoff fand es in Form weisser Krystalle vom Schmelzpunkt 43° , Glutz und Fischer erhielten es als Flüssigkeit, bei 170° — 171° siedend. Ausser diesen bis jetzt erwähnten drei Modificationen des Dichloracetons sind aber noch zwei, eigentlich noch drei Produkte, als Dichloraceton interpretirt, in der bezüglichen Literatur zu finden. Das erste hat Barbaglia³⁾ in Form grosser Prismen aus einer Fraction 140° — 170° der Nebenprodukte der Monochloracetondarstellung isolirt. Das zweite wurde von Mulder⁴⁾ bei elektrolytischer Darstellung des gewöhnlichen Dichloracetons als Nebenprodukt erhalten bei 135° — 140° übergehend, und der Analyse nach von der Formel des Dichloracetons als Isodichloraceton angesprochen. Das dritte⁵⁾ endlich ist eine krystallinisch erstarrende Flüssigkeit, von Mulder bei der Einwirkung von Salzsäure auf ein Reactionsprodukt des Cyankaliums auf Dichloraceton erhalten, und beruht dasselbe, wie ich zeigen werde, nur auf einer Verkennung.

Um über die verschiedenen Dichloracetone ins Klare zu kommen, suchte ich zunächst in den Besitz des Dichloracetons Sp. 135° — 140°

¹⁾ Diese Berichte VI, 1210.

²⁾ Journ. f. pr. Ch. N. F. IV, 52.

³⁾ Diese Berichte VII, 468.

⁴⁾ Diese Berichte V, 1009.

⁵⁾ Diese Berichte V, 1009.

zu gelangen und prüfte ich die zwischen dem Dichloraceton und Trichloraceton sich stets in geringem Maassstabe findenden Zwischenprodukte. Dem Geruch nach enthielten sie Trichloraceton; dieses aber bildet besonders leicht bei guter Abkühlung mit Wasser ein schönes Hydrat. Die Fraction von 130° — 160° wurde mit Wasser versetzt und auf die Gefriertemperatur gebracht. Diese, sowie die Mehrzahl der Versuche des Ausfrierens wurden bei der andauernden Kälte des vergangenen Winters angestellt. Nicht das ganze Produkt hatte an der Ausscheidung als Hydrat theilgenommen, es hinterblieb stets ein Rückstand, der, aus mehreren Operationen gesammelt, nach dem Trocknen zum grössten Theil zwischen 140° — 150° siedete. Eine Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden.	$C_2 H_4 Cl_2 O$	$C_2 H_3 Cl_3 O$
C	26.97	28.3	22.29
H	2.87	3.1	1.85
Cl	56.35	55.9	65.94.

Das Produkt war somit Dichloraceton mit sehr wenig Trichloraceton. Bei erneuter Destillation ging die Hauptmenge bei 135° bis 140° über, dasselbe Produkt nochmals destillirt siedete von 132° bis 135° . Die Produkte gaben die Werthe:

	I.	II.
C	28.1	27.9
H	2.9	3.0
Cl	55.7	56.1.

Darnach glaube ich die Produkte als Dichloraceton ansprechen zu dürfen, und lässt sich aus der steten Abnahme des Siedepunktes wahrscheinlich auf ein polymeres Dichloraceton schliessen, das sich ungezwungen dem schon bekannten polymeren Dichloraceton von Bortaglia zur Seite stellt. Dieses letztere ist mir niemals zu erhalten möglich gewesen, eben so wenig wie das von mir beobachtete polymere Dichloraceton bei allen Versuchen nachweisbar war. Es blieb häufig neben dem Trichloracetonhydrat gewöhnliches Dichloraceton Sp. 120° zurück.

Das Dichloraceton aus dem Dichlorhydrin habe ich ebenfalls erhalten. Das Oxydationsgemisch liess im Wasserdampfstrom behandelt, ziemlich mit den ersten Wasserautheilen eine Flüssigkeit übergehen, die von stechendem Geruch war, der sich gleichzeitig dem über dem Oel befindlichen Wasser mitgetheilt hatte. Nach längerer Zeit, während welcher das Produkt unbeachtet geblieben, war dasselbe in weisse Krystalle übergegangen, deren Chlorgehalt 55.7 pCt. betrug; das Dichloraceton verlangt 55.9 pCt. Eine Verbrennung konnte ich aus Mangel an Material nicht ausführen. Es war somit in dem Oel vermuthlich zuerst das Dichloraceton, dessen Siedepunkt von Glutz und Fischer bei 170° — 171° gefunden wurde, entstanden, der Con-

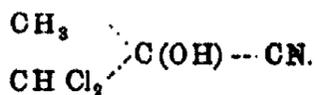
stitution nach das symmetrische Dichloraceton $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$. Dieses hingegen war in das von Markownikoff in gleicher Reaction erhaltene feste Dichloraceton übergegangen. Es lassen sich somit die bisher bekannten Dichloracetone auf die theoretischen Dichloracetone zurückführen, indem für das unsymmetrische ein zweifaches polymeres Produkt, für das symmetrische nur ein solches vorzuliegen scheint. Mit der Untersuchung des symmetrischen Dichloracetons, von dem ich bis jetzt nie recht befriedigende Ausbeuten erhielt, bin ich gegenwärtig noch beschäftigt.

Dichloracetoncyanhydrin.

Mischt man Dichloraceton (Sp. 120°) mit starker wässriger Blausäure, so löst sich im Ueberschuss der letzteren eine beträchtliche Quantität desselben auf. Digerirt man eine solche Mischung längere Zeit am Rückflusskühler im Wasserbade, so geht allmählich das ganze Dichloraceton in Lösung über und man erhält eine klare, etwas gelbliche Flüssigkeit. Dampft man alsdann auf dem Wasserbade zunächst den Ueberschuss der Blausäure ab, so wird die Flüssigkeit trübe. Die fortgehenden Dämpfe riechen nur schwach nach Dichloraceton, das in reiner Form mit Wasserdämpfen sehr flüchtig ist. Es hinterbleibt schliesslich eine ölige, schwach gelbliche Flüssigkeit, die sich bei stärkerem Erhitzen in Blausäure und Dichloraceton spaltet. Mit Alkalien behandelt giebt sie die Blausäure an diese ab, das Dichloraceton aber erleidet unter Bräunung und Abscheidung von Chloralkalium eine durchgreifende Zersetzung. Bei starker Kälte schieden sich einmal in dem Oel zarte Tafeln ab, die ich aber nicht lange zu erhalten vermochte. Das Oel wurde wiederholt in trockenem Aether gelöst, nach dem Abdunsten des Aethers über CaCl_2 im Vacuum getrocknet. Die Analyse des auf diese Weise behandelten Produkts gab die Werthe,

	Gefunden.	$\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}$ fordert.
Cl	46.3 pCt.	46.1 pCt.
N	8.9 pCt.	9.09 pCt.

Der erhaltene Körper ist somit das Additionsprodukt der Blausäure an das Dichloraceton, das sich ungezwungen dem entsprechenden Derivat des Monochloracetons¹⁾, sowie den für das Chloral²⁾ und den Aldehyd erhaltenen Produkten anschliesst. Seine Constitution ist:



Die Resultate der Siedepunktsbestimmung sind ungenügend, da der Körper sich dabei vollständig spaltet.

¹⁾ Diese Ber. V, 865.

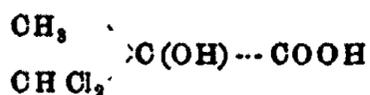
²⁾ Diese Ber. V, 118.

Dichloroxyisobuttersäure.

Digert man Dichloracetoncyanhydrin im Wasserbade mit mässig starker Salzsäure, so wird allmählich die Cyangruppe unter Abscheidung von Salmiak in die Carboxylgruppe übergeführt. Erhitzt man nicht im Wasserbade, so wird ein grosser Theil des Produktes gespalten und der Geruch des Dichloracetons tritt deutlich hervor. Es bedarf einer mehrtägigen Digestion, um die Umsetzung so weit zu führen, dass die Mischung keine Blausäurereaction mehr zeigt. Ein Theil des Salmiaks scheidet sich in der Regel aus, ein grosser Theil bleibt noch in Lösung. Man dampft auf dem Wasserbade den Ueberschuss der Salzsäure ab, setzt wiederholt Wasser zu, dampft abermals ein, wenn gleich sich mit den Wasserdämpfen immer ein wenig der gebildeten Säure verflüchtigt, wodurch dieselben einen erstickenden, die Schleimhäute angreifenden Geruch annehmen. Den Rückstand, der von freier Salzsäure durch diese Behandlungsweise rein geworden, zieht man mit Aether aus. Nach dem Abdunsten desselben erhält man eine ölige, rein und stark sauer schmeckende Flüssigkeit von bräunlicher Farbe. Dieselbe erstarrt nach kurzer Zeit zu einer Krystallmasse, und nach abermaligem Lösen in Aether und Entfärben durch Thierkohle erhält man sie entweder in schönen, blumenkohlartig angehäuften Prismen mit prachtvollem Seidenglanz, oder auf Zusatz von Alkohol zu der ätherischen Lösung durch langsames Verdampfen in kurzen, dicken Prismen. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Werthe:

	Gefunden.		Theorie
C	27.55	27.5	27.75
H	3.6	3.75	3.47
Cl	41.5	—	41.04.

Daraus ergibt sich die Formel $C_4H_5Cl_2O_2$, entsprechend der Constitution



und ist also die erhaltene Verbindung eine Dichloroxyisobuttersäure oder Dichloracetonensäure, durch Addition von Ameisensäure an das Dichloraceton erhalten. Die Säure lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren, wohl aber sublimiren und setzt sich an den Gefässwänden in strahlig geordneten Prismen an. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 82 bis 83°. — Ich vermute, dass dieser Körper in unreinem Zustand schon einmal in den Händen Mulder's gewesen ist. Mulder¹⁾ erhielt bei der Behandlung des Dichloracetons mit Cyankalium ein Produkt, für welches zwei ziemlich übereinstimmende

¹⁾ Diese Ber. V, 1010.

Analysen, jedoch keine genügende Formel vorliegen. Die Herren Glutz und Fischer¹⁾ haben ein Produkt in gleicher Reaktion erhalten und formulirt als vierfach chlorirtes Diacetoncyanhydrin²⁾ von Urech, durch Verkettung zweier Dichloracetonmoleküle durch Blausäure entstanden. Diese Formel passt auch zu den Analysen Mulder's, und muss sich ein derartiges Produkt bei der Behandlung mit Salzsäure, analog der Zersetzung des Diacetoncyanhydrins in Aceton und Acetonsäure, in Dichloraceton und Dichloracetonsäure spalten. Mulder hat diesen Process untersucht und dabei eine krystallinisch erstarrende Flüssigkeit erhalten, stickstofffrei und chlorhaltig; die Verbrennung ergab 29 pCt. C, 3.2 H. Mulder stellt das Produkt darnach zweifelhaft dem Dichloraceton zur Seite, das 28.3 pCt. C, 3.1 pCt. H verlangt. Doch auch die Dichloracetonsäure hat annähernd denselben C- und H-Gehalt. Es ist das Produkt daher aller Wahrscheinlichkeit nach nur ein Gemenge von beiden, die gemeinschaftlich entstehen mussten. Eine Chlorbestimmung, welche die Sache geklärt hätte, ist nicht ausgeführt worden.

Dichloracetonsaures Silber. Setzt man zu der concentrirten Auflösung der Säure Silbernitrat und fügt wenig Ammon zu, so fällt das Silbersalz als weisser, aus kleinen Prismen bestehender Niederschlag zu Boden. Zuweilen wachsen die Prismen zu ziemlich beträchtlichen Nadeln. Sie sind sehr lichtempfindlich und werden grau. In kaltem Wasser sind sie ziemlich schwer löslich. Durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur scheiden sie sich in Form durchsichtiger Blättchen aus. Beim Erwärmen der Lösung tritt schnell Zersetzung ein unter Abscheidung von Chlorsilber, das unzersetzte Salz krystallisirt in Form ziemlich grosser Prismen, jedoch von Ag Cl grau, heraus. Eine Silberbestimmung ergab 38.5 pCt., die Theorie fordert 38.57 pCt. Das Salz hat also die Formel $C_4 H_5 Ag Cl_2 O_3$.

Dichloracetonsaures Ammon entsteht durch Neutralisation einer alkoholischen Lösung der Säure durch alkoholisches Ammoniak. Nach einiger Zeit erstarrt diese Lösung zu einer atlasglänzenden Krystallmasse aus zusammengefügten Prismen bestehend oder bei Gegenwart von mehr Alkohol bilden sich Krystallrinden aus deutlichen Prismen. Erwärmung der Lösung zersetzt das Salz, das in Wasser sehr leicht löslich ist.

Dichloracetonsaures Kali, aus alkoholischem Kali und alkoholischer Säurelösung hergestellt, scheidet sich in Form breiter Nadeln und Krystallrinden ab. Sie sind ziemlich leicht in Alkohol löslich, sehr leicht löslich in Wasser und zersetzen sich wie die übrigen Salze beim Erwärmen.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. F. IV, 52.

²⁾ Diese Ber. IV, 526.

Dichloracetonsaurer Baryt bildet sich als wasserhaltende Krystallmasse aus Prismen bestehend beim Verdunsten einer mit Barythydrat gesättigten Säurelösung. Die geringste Erwärmung zersetzt das Salz unter Abscheidung von Chlorbarium und kohlensaurem Baryt. Gleichzeitig tritt starker Geruch nach Caramel auf.

Dichloracetonsaures Blei habe ich in Form zweier Salze erhalten, das eine scheidet sich zuerst ab in Gestalt kleiner, gelblich gefärbter Krystallkugeln, aus der allmählig eintrocknenden Auflösung frisch gefällten Bleicarbonats in der Säure. Es hinterbleibt alsdann in der Mutterlauge dieser Krystalle das zweite, weit löslichere Salz, in durchsichtigen, zusammengehäuften, ziemlich grossen Prismen auskrystallisirend. Die Trennung beider Salze gelingt nur unvollkommen, da beide sehr zersetzbar sind. Die Bleibestimmung des ersten liess es als neutrales, wasserhaltiges Salz erscheinen, die des letzteren als basisches Produkt. Die Analysen sind jedoch nicht genau, da beim Umkrystallisiren der Produkte diese sich stets theilweise zersetzen.

Ein Versuch, andere Metallsalze durch Doppelzersetzung aus dem Ammonsalz herzustellen, scheiterte an der Löslichkeit derselben in Wasser.

Dichloracetonsäure-Aethyläther entsteht bei der Sättigung der absolut alkoholischen Auflösung der Säure mit trockenem Salzsäuregas. Dabei bräunt sich die Lösung ein wenig und es scheidet sich nach längerer Ruhe auf Zusatz von Wasser der Aethyläther als gebräunte Flüssigkeit ab. Sie zersetzt sich zum Theil durch Wasser, ich habe es daher vorgezogen wie bei dem Aether der Monochloracetonsäure zu verfahren und durch Abdunsten des Alkohols und der Salzsäure auf dem Wasserbade den Aether abzuscheiden. Nach wiederholtem Waschen mit wenig Wasser wurde das Produkt in trockenem Aether gelöst und über CaCl_2 getrocknet. Die Chlorbestimmung lieferte alsdann 35.89 pCt. Cl. Die Theorie fordert 35.3. Seine Formel ist $\text{C}_4\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2\text{O}_2$. Bei dem Versuch, den Aether zu destilliren stieg das Thermometer schnell bis 220° zwischen 208 215° , ging jedoch unter Zersetzung die grösste Menge des Produktes über und gehe ich daher diese Temperatur nicht als genaue Siedepunkttemperatur an.

Trichloraceton.

Das Trichloraceton ist zuerst von Bouis¹⁾ erhalten worden bei der Sättigung von Holzgeist mit Chlor. Die Flüssigkeit wurde ölig und gab gewaschen und getrocknet Zahlen auf Trichloraceton stimmend. Fittig²⁾ erhielt unter den höher als Dichloraceton zwischen

¹⁾ N. Annal. Chim. Phys. 21, 111.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. CX, 28.

140—160° siedenden Antheilen Produkte von annäherndem Chlorgehalt des Trichloracetons. Glutz und Fischer¹⁾ vermochten aus denselben Fractionen keine reinen Substanzen durch Fractioniren abzuschneiden. Rein ist das Trichloraceton bis jetzt nur in den Händen des Herrn Krämer²⁾ gewesen; es entstand bei der Einwirkung des Chlors auf Isobutylaldehyd, oder richtiger auf das demselben beigemengte Aceton, das gleichzeitig mit dem Isobutylaldehyd durch Oxydation des Alkohols entstanden war. Es siedete von 170—172° und bildete mit Wasser ein festes Hydrat. — Um zunächst die Frage zu lösen, ob durch Einwirkung von Chlor auf Methylalkohol die von Bouis beobachteten Produkte, Acetonderivate entstehen könnten, habe ich Chlor in reinen aus Methyloxalat bereiteten Methylalkohol geleitet und kam zu durchaus negativem Resultat. Schon der ganze Process verläuft in anderen Phasen, die Reaction ist eine weit stürmischere als die, welche acetonhaltiger Methylalkohol erfährt und niemals scheiden sich im Verlauf des Processes ölige Produkte aus, wie es von Bouis erwähnt wird. Ich habe mehrere Produkte aus dem mit Chlor gesättigten Methylalkohol isoliren können, das eine dem von Oloßz³⁾ erhaltenen als Parachloralid bezeichneten Körper der Analyse nach ziemlich gleich zusammengesetzt, jedoch niemals Substanzen, die sich als Acetonderivate auffassen lassen. Arbeitete ich indessen mit ganz rohem Methylalkohol, der nur von Wasser befreit worden, und setzte ich ihm sogar noch Aceton hinzu, so sah ich am besten die von Bouis in der Originalabhandlung geschilderten Phasen des Processes eintreten, die mich sämtliche Produkte von Bouis erhalten liessen, die indess nicht immer so interpretirt werden konnten, wie dies von Bouis geschehen ist. — Es gehören somit die von Bouis bei der Einwirkung des Chlors auf Holzgeist erhaltenen Thatsachen zu der Reihe der nicht selten in der Literatur zu findenden Beobachtungen, die der Beimischung des Acetons nicht gedenkend, das erhaltene Endresultat, die Entstehung von Acetonderivaten dem Hauptkörper, Methylalkohol oder Methylacetat, zugeschrieben, während es dem verunreinigenden Nebenprodukte zukam.

Das reine Aceton nimmt, wenn in der Kälte bereits gesättigt, im Sonnenlicht und beim Erwärmen vorzüglich von nicht ganz trockenem Chlor noch beträchtliche Quantitäten auf, so dass sich schliesslich aus dem Endprodukt Dichloraceton und Trichloraceton in erheblichen Mengen als Hauptprodukte anscheiden. Bei 120° und bei 170° lassen sich nach mehreren Fractionen die Siedepunktmaxima finden, die Zwischenprodukte sind unbedeutend und oben bereits erwähnt. Aus

¹⁾ L. c.

²⁾ Diese Ber. VII, 257.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. CXI, 17d.

dem reinen Aceton habe ich keine höher chlorirten Produkte erhalten können. Um in den Besitz ganz reinen Trichloracetons zu gelangen, setzte ich die Fraction 165—175° mit Wasser der Kälte aus. Das Produkt erstarrte zu äusserst schönen Krystallen, Tafeln und kurzen Prismen. Durch Waschen mit Wasser gereinigt, gab das Produkt die Werthe

	Gefunden.		Theorie.
C	18.2	18.19	18.23
H	3.47	3.8	3.55
Cl	54.2		53.92.

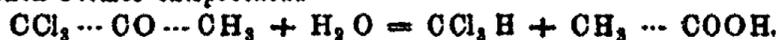
Der Körper ist also reines Trichloracetonhydrat $C_2H_3Cl_3O + 2H_2O$. Der Schmelzpunkt liegt bei 43°. Nach dem von Hrn. Krämer¹⁾ angegebenen Verfahren, das ich mit grossem Vortheil bei der Umsetzung aller Hydrate in die Anhydride verwerthen konnte, leitete ich in das geschmolzene Hydrat trocknes Salzsäuregas. Die Salzsäure nimmt alsdann das Wasser auf und bleibt über dem Anhydrid, das sich nach dem Abheben im Scheidetrichter und nach Behandlung mit Kohlensäure in der Wärme in vollständig reinem Zustande erhalten lässt. Das Produkt siedete bei 170—172°, es besass durchaus nicht den furchtbaren Geruch des Trichloracetons von Bouis, der einem weiteren Acetonderivat eigen ist. Die Analyse lieferte die Zahlen:

	Gefunden.		Theorie.
C	22.15		22.29
H	1.9		1.85
Cl	66.23		65.94.

Es war also hier bei der Einwirkung des Chlors auf reines Aceton das Trichloraceton entstanden und gelang es mir stets aus den hoch siedenden Antheilen, auch wenn sie nur in geringer Menge vorhanden waren, durch Ausfrierenlassen in der Kälte das Hydrat des Trichloracetons abzuscheiden. Das Anhydrid oder das reine Trichloraceton zieht sehr begierig Wasser an und erstarrt damit zu den Tafeln des Hydrates. Selbst durch den eingeschlifenen Glasstöpsel des Präparatenglases hindurch habe ich bei eigenen Produkten wie bei einem solchen, das von der Gewinnung des Trichloracetons durch Hrn. Krämer herrührt, die Aufnahme von Wasser beobachtet und die Bildung schöner Hydratkrystalle gesehen. Da zwei Trichloracetone denkbar sind, vom symmetrischen oder unsymmetrischen Dichloraceton ausgehend — es hätten indessen auch beide aus dem gewöhnlichen Dichloraceton (Sdp. 120°) entstehen können — war es von Interesse die Spaltung des Trichloracetons durch Alkalien zu untersuchen. Eine äusserst geringe Menge des Hydrates mit Anilin und

¹⁾ Diese Ber. VII, 257.

Kalilauge nach der von Hrn. Prof. Hofmann angegebenen Reaction lässt sogleich den intensiven, unverkennbaren Geruch des Cyanphenyle auftreten, als Beweis für das Vorhandensein der Gruppe CCl_3 , des Chloroformrestes. Die Constitution des Trichloracetons ist somit $\text{CCl}_3 \cdots \text{CO} \cdots \text{CH}_3$. Man hätte nach dieser Constitution nun erwarten können, dass das Trichloraceton mit Wasser oder verdünnten Alkalien in Essigsäure und Chloroform zerlegt werden würde, der einfachen Formel entsprechend



Es durfte alsdann das Trichloraceton als methylirtes Chloral betrachtet werden. Indessen verläuft doch die Spaltung mit beträchtlichen Quantitäten geprüft in durchweg anderer Richtung. Mit Wasser in Röhren eingeschlossen und auf 100° erhitzt enthält das Reactionsprodukt viel Salzsäure, Kohlensäure entsteht, Essigsäure lässt sich nachweisen, Chloroform dagegen fand ich nicht. Als eins der Hauptprodukte entsteht eine bräunliche, zum Syrup eintrocknende Substanz, die ich zuweilen von süslichem Geschmack gefunden. Beim Digestiren mit schwachem Barytwasser am Rückflusskühler erhält man fast alles Chlor als Chlorbarium wieder und die braune Lösung liefert stark nach Caramel riechende Produkte, über deren Natur ich noch keinen Aufschluss zu geben vermag. Es werden sich hier vielleicht der Glucinsäure ähnliche Körper vorfinden lassen, wie sie von Mulder¹⁾ bei der Behandlung des Dichloracetons mit Kali erhalten wurden. Jedenfalls scheint gleichzeitig mit der Zerstörung des ganzen Moleküls eine Condensation stattgefunden zu haben.

Das Trichloraceton hat schon viel von seiner Aldehyd- oder Ketonnatur eingebüsst, es verbindet sich nicht mehr mit Natriumbisulfid. Es gelingt indessen dasselbe in Trichloracetonecyanhydrin überzuführen.

Trichloracetonecyanhydrin. Sei es in Form des Hydrates, sei es als Anhydrid mit wässriger Blausäure ebenso wie das Dichloraceton behandelt, hinterlässt das Trichloraceton das entsprechende Cyanhydrin beim Abdampfen als gelbe, ölige Flüssigkeit, von schwachem Geruch nach Blausäure und Trichloraceton. Durch Behandeln mit Salzsäure entsteht aus ihm die Trichloracetonsäure, eine unschöne, syrupförmige Säure, die sich nicht zum Krystallisiren bringen liess. Diese ist ausserordentlich zersetzbar und gestattet kein Salz in reiner Form zu erhalten. Wenn auf Silbernitratzusatz nicht die geringste Spur von Chlorsilber bemerkbar wurde, fiel auf Ammonzusatz das ziemlich leicht lösliche weisse Silbersalz nieder. War ein wenig zuviel Ammon zugesetzt worden, das mit Salpetersäure zurückgenommen werden musste, so blieb bei der Auflösung des Niederschlages

¹⁾ Diese Ber. V, 1009.

in Salpetersäure diese nicht mehr klar, sondern Chlorsilber hatte sich ausgeschieden, von der durch Ammon zersetzten Säure herrührend. Die Silberbestimmung in dem möglichst vorsichtig dargestellten Salz lieferte daher nur annähernd genügende Resultate. Da Alkalien die Säure mit grösster Leichtigkeit spalten, konnten die Salze derselben nicht erhalten werden.

Sättigung des methylalkoholhaltigen Acetons mit Chlor.

Methylalkoholhaltiges Aceton nimmt beim Durchleiten von Chlor dasselbe unter starker Erwärmung auf. Es färbt sich das Aceton roth, braun, gelb, gelbgrün und behält schliesslich bis zur Sättigung die gelbe bis gelbgrüne Färbung. Nicht selten scheidet sich, wenn durchaus noch nicht von Sättigung die Rede ist, ein Oel ab, in welchem sich harte in Wasser unlösliche Krystalle bilden. Es ist derselbe Körper, den Bouis¹⁾ beschrieben hat und den er als Additionsprodukt von Methyläther und Dichloraceton erklärt. Ich habe ihn noch nicht eingehend genug untersucht, um ihn genügend interpretiren zu können. Dass er jedenfalls für den weiteren Verlauf des Processes sehr unwesentlich ist, glaube ich dadurch dargethan zu haben, dass ich ihn stets, sobald ich seine Bildung bemerkte, entfernte und sammelte, ohne dass dadurch die weiteren Produkte der Reaction, die nach Bouis diesem Körper ihre Entstehung verdanken, wesentlich beeinträchtigt wurden. Bouis benennt das Produkt Methylenchloromesitat. Ich werde durch Spaltung die Natur dieses Körpers aufzuklären suchen und in einer späteren Mittheilung mir erlauben, auf ihn zurückzukommen. In dem Maasse, als die Sättigung fortschreitet, wird das Produkt ölig, Wasser sammelt sich zum Theil auf der Oberfläche an und Salzsäure entweicht in bedeutenden Quantitäten. Ich habe das Endprodukt der Sättigung mit Chlor einestheils gewaschen und getrocknet. Dabei gehen ganz bedeutende Mengen durch Löslichkeit in Wasser verloren. Eine alsdann untersuchte Probe gab aber keineswegs die auf das reine Trichloraceton stimmenden Zahlen, die von Bouis gefunden wurden, sondern Werthe, aus denen eine sichere Formel überhaupt nicht aufzustellen möglich war. Da durch Waschen mit Wasser die Verluste gross sind, trieb ich die Salzsäure durch Digestion am Rückflusskühler aus und fractionirte das getrocknete Produkt, das bei diesem Verfahren stets schwarz geworden war. Bei 120° gingen geringe Quantitäten Dichloracetons über, von 180—220° konnte die grösste Menge überdestillirt werden, während bei dieser höchsten Temperatur der Rückstand in den Retorten sich plötzlich unter Ausstossen zum heftigsten Husten reizender Dämpfe und Abspaltung massenhafter Salzsäure zersetzte, wobei eine schwam-

¹⁾ Ann. Chim. Phys. 21, 111.

mige Kohle hinterblieb. Da durch Fractioniren aus diesem Produkt von 130—220° übergehend keine reinen Substanzen abcheidbar waren, und da ich mich ferner überzeugt hatte, dass keineswegs das reine Quadrichloracetonhydrat nach Bouis beim Aussetzen des sogenannten ungewaschenen Trichloracetons an der Luft entstand, so wurde das Produkt in drei Hauptportionen getheilt von 130—160°, 160—180°, 180—210°, von denen die mittelste die bei weitem überwiegendste war, und diese Fractionen wurden selbst wieder in Einzelportionen geschieden, mit Wasser der Kälte ausgesetzt. Sobald sich eine Krystallschicht gebildet, nahm ich dieselbe von dem übrigbleibenden Oel und setzte dies von Neuem mit Wasser an. Auf diese Weise ist es mir möglich gewesen, aus der Fraction 160—180° drei Produkte abzuscheiden, das erste war fast reines Trichloracetonhydrat, das dritte war fast reines Quadrichloracetonhydrat, das Zwischenprodukt dagegen eine Verbindung beider.

Trichloraceton-Quadrichloracetonhydrat.

Nachdem Krystalle fast reinen Trichloracetons, durch Chlorbestimmung und Schmelzpunkt identificirt, entstanden und entfernt worden waren, bildete sich auf dem mit Wasser von Neuem übergossenen öligen Rückstand eine Krystallkruste aus dünnen Prismen, in denen ich das Quadrichloracetonhydrat erhalten zu haben hoffte. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 30 bis 32°, Bouis giebt für seine Krystalle den Schmelzpunkt 35° an. Die Chlorbestimmung und Verbrennung lieferte die Werthe

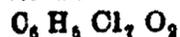
	Gefunden	
	I.	II.
C	15.23	15.5
H	3.64	3.8
Cl	53.4.	

Der Chlorgehalt stimmte ziemlich auf Quadrichloracetonhydrat nach Bouis, das 52.98 pCt. Cl enthält. Die C- und H-Bestimmung dagegen mit der zweiten Substanz ebenso erhalten wie mit der ersten, obgleich durch Auflösen des Körpers in Wasser und Wiederausfrierenlassen das zweite Produkt für die Analyse gewonnen wurde, liess auf einen neuen Körper schliessen. Die Formel, die sich aus obigen Zahlen berechnen lässt, ist $C_6 H_{17} Cl_7 O_8$. Diese verlangt

C_6	15.47
H_{17}	3.65
Cl_7	53.39
O_8	27.5

Da mir diese Formel zunächst unklar blieb, so leitete ich in den

geschmolzenen Körper trocknes Salzsäuregas und analysirte das entstehende Anhydrid. Es führte zu den Werthen, der Formel



entsprechend

	Gefunden	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_7\text{O}_2$ fordert	
C	19.9	19.6	20.14
H	1.4	1.39	1.39
Cl	69.67		69.52

Diese Formel aber lässt sich unschwer als die verdoppelte Formel des Acetons, in welcher 7 Wasserstoffatome durch Chlor substituirt sind erkennen, oder aber als eine Mischung von Trichloraceton und Quadrichloraceton nach molekularen Verhältnissen. Dies zu entscheiden, wurde das Produkt destillirt und siedete dabei zwischen 170 und 180°, das bei 170° siedende war der Analyse nach Trichloraceton, der zwischen 177 und 180° siedende Antheil enthielt C 18.2, H 1.4, Cl 71.57. Es war demnach fast reines Quadrichloraceton, welches C 18.3, H 1.3, Cl 72.4 erfordert. Mit dieser Interpretirung der erhaltenen Anhydrides war aber gleichzeitig auch die Natur des ursprünglichen Produktes klar gelegt, das nun also als gemeinschaftliches Hydrat des Trichloracetons und Quadrichloracetons aufzufassen ist, der Formel entsprechend $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O} + \text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$. Dass dies Produkt nicht eine blosse Mischung, sondern in der That eine Verbindung ist, schliesse ich einmal aus seiner Beständigkeit beim Umkrystallisiren durch Ausfrierenlassen, andererseits aus dem Schmelzpunkt, der tiefer liegt als der des Trichloracetonhydrates und der des Quadrichloracetonhydrates, endlich auch aus dem Auftreten beider Componenten in molekularem Verhältniss.

Quadrichloraceton.

Nach dem Auskrystallisiren des vorigen Produktes erstarrte der Rückstand des von 160—180° übergehenden Öls zu grossen Prismen, deren Aeusseres mit dem Quadrichloracetonhydrat von Bouis¹⁾ übereinstimmt. Die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 38—39° Die Analyse ergab die Werthe:

	Gefunden	$\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}$
C	13.6	13.43
H	3.7	3.73
Cl	53.4	52.98

Es war somit das Hydrat $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ von Bouis in meinen Händen. Dass dies Produkt aber nicht aus dem Trichloraceton entstehen kann, wie dies aus der Bouis'schen Abhandlung

¹⁾ L. c.

in verschiedene Lehrbücher übergegangen, ist selbstverständlich. Das Produkt, das Bouis als Trichloraceton anspricht, ist nichts als eine Mischung desselben mit Quadrichloraceton gewesen. Das letztere hingegen, das in Wasser weit löslicher ist, ist durch Waschen entfernt worden und so gab die Analyse auf Trichloraceton stimmende Zahlen. Wieso nun aber Bouis nur Quadrichloracetonhydrat erhalten konnte, ist mir eigentlich unerklärlich und kann dies nur an einer zufällig unterdrückten Ausscheidung des Trichloracetonhydrates gelegen haben oder das Rohmaterial ist stärker als das sogenannte Trichloraceton chlorirt worden. — Leitet man durch die geschmolzenen Krystalle von Quadrichloracetonhydrat Salzsäuregas, so werden alle vier Wassermoleküle von diesem aufgenommen. Das hinterbleibende Anhydrid, nach üblicher Methode gereinigt, ist ein äusserst flüchtiger Körper, von furchtbar heftigem Geruch, und kommen ihm wahrscheinlich grösstentheils die bei der Chlorirung des Acetons so oft beobachteten Reizerscheinungen auf Augen und Nase zu. Mit Wasserdämpfen ist er überaus flüchtig und ertheilt alsdann diesen die heftig reizenden Eigenschaften. Es ist dies der Körper, der auch bei den Versuchen des Hrn. Krämer¹⁾ beobachtet wurde. Wegen seiner Flüchtigkeit und seiner gleichzeitigen Löslichkeit in Wasser aber ist ein Umkrystallisiren des Hydrates stets mit bedeutendem Verlust verbunden. Selbst beim Abdunsten nur durch die Sonnenwärme hatte sich einmal fast das gesammte Quadrichloraceton verflüchtigt. Die Methode des Ausfrierens dagegen giebt gute Resultate, da sich die Körper, einmal in Form des Hydrates, leicht als solches erhalten lassen. Das Anhydrid gab die Werthe:

	Gefunden.	Theorie.
C	18.5	18.8
H	1.35	1.3.

Eine Spaltung desselben mit Anilin und Kali gab Cyanphenyl die Constitution des Produktes ist somit $\text{CCl}_3 \text{--- CO --- CH}_2\text{Cl}$. — Es scheint noch ein zweites Hydrat des Quadrichloracetons zu existiren. Trocknet man nämlich die Krystalle über Schwefelsäure, so werden sie erst undurchsichtig und überziehen sich mit einem feinen, verfilzten Krystallgewebe, das beim Liegenlassen der Krystalle an feuchter Luft schnell wieder verschwindet. Ich kann dies nur als ein minder wasserhaltiges Quadrichloraceton ansehen. Eine Isolirung dieses Hydrates war mir nicht möglich. Das Anhydrid zieht das Wasser äusserst rapide an, bleibt aber ziemlich lange als Hydrat im Zustand der Ueberschmelzung, aus dem es durch Berühren mit einem Glasstab in den krystallisirten Zustand übergeht. — Ob sich auch noch höhere Acetonderivate werden auffinden lassen, was aus dem Methylalkohol wird, das sollen

¹⁾ Diese Ber. VII, 257.

weitere Versuche darthun. Die vom symmetrischen Dichloraceton sich ableitenden Derivate bin ich in gleicher Weise zu untersuchen beschäftigt und gedenke ich den Umwandlungsprodukten der Chloracetone und ihrer Säuren überhaupt nach verschiedenen Richtungen eine eingehende Behandlung zu widmen.

393. **Ferd. Tiemann: Bemerkung zu der Abhandlung des Hrn. Ladenburg: Constitution des Benzols in No. 15 dieser Berichte.**

(Eingegangen am 29. October.)

In der obigen Abhandlung beschreibt der Hr. Verf. S. 1211 als neu einige Nitroderivate des Diacetylulylendiamins und Toluylendiamins; derselbe hat übersehen, dass diese Körper bereits vor einigen Jahren von mir dargestellt und im Jahrgange 1870 dieser Berichte Seite 9 und 219 beschrieben worden sind.

Correspondenzen.

394. **A. Henninger, aus Paris, 11. October 1875.**

Akademie, Sitzung vom 26. Juli.

Herr Ad. Renard hat die Einwirkung des electrolytischen Sauerstoffs auf Glycerin studirt und neben grossen Mengen Ameisensäure und Essigsäure, Glycerinsäure, ein festes und ein syrupartiges Produkt erhalten, welches letztere kohlenstoffsaures Barium nicht angreift, dagegen mit Bariumhydrat eine in Alkohol unlösliche Verbindung eingeht, welche der Formel $(C_3H_3O_4)_2Ba$ annähernd entsprechende Zahlen ergeben hat. Der syrupartige Körper könnte daher die Aldehydsäure $C_3H_4O_4$ des Glycerins sein.

Das oben erwähnte feste Produkt enthält $C_3H_6O_3$; es bildet eine weisse, harte, amorphe Masse, welche einen penetranten Geruch besitzt, bei 92° schmilzt und bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung sublimirt. Es ist in Wasser löslich, Alkohol und Aether lösen es dagegen nicht auf. Seine wässrige Lösung erwärmt sich beim Vermischen mit Natriumbisulfit, aber Herr Renard hat die gebildete Verbindung noch nicht isoliren können. Die Lösung des festen Körpers reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte unter Bildung eines Silberspiegels und giebt mit Ammoniak einen krystallisir-

baren Körper, der 36 bis 37 pCt. Stickstoff enthält. Energiische Oxydationsmittel wie Salpetersäure oder Chromsäure führen ihn in Ameisensäure über, Ozon erzeugt Essigsäure und electrolytischer Sauerstoff ein Gemenge beider Säuren.

Hr. Renard betrachtet diese feste Substanz als Glycerinaldehyd, es will mir jedoch scheinen, dass diese Annahme den beobachteten Thatsachen nicht hinreichend entspricht und dass der fragliche Körper nicht, anderes als nicht ganz reines Trioxymethylen $C_3H_6O_3$, sein könnte, wofür hauptsächlich die krystallisirte, so stickstoffreiche Ammoniakverbindung spricht.

Hexamethylenamin $C_6H_{12}N_4$ verlangt 40 pCt. Stickstoff, während Hr. Renard 36—37 pCt. gefunden hat.

Die HH. A. Girard und H. Morin veröffentlichen geologische und chemische Studien über die französischen Schwefelkiese.

In Frankreich betrug im vorigen Jahre der Verbrauch an Schwefelkies zur Schwefelsäurebereitung circa 180,000 Tonnen, von denen ungefähr $\frac{1}{5}$ französischen Ursprungs waren. Die wichtigsten Fundorte liegen in den Départements du Rhône, du Gard und de l'Ardèche. Die Gruben des Département du Rhône liegen auf den beiden Ufern der Brevenue, aber die des rechten Ufers (Saint-Bel) sind viel bedeutender als die des linken. Sie bringen jährlich 120,000 Tonnen aus. Das Erzlager von Saint-Bel zerfällt in zwei Theile, einen nördlichen und einen südlichen; der erstere liefert Schwefelkies von 46—48 pCt. Schwefelgehalt und 10—12 pCt. Gangart aus Sand, Thon und Barytspath bestehend und enthält nur Spuren Arsenik. Der Schwefelkies der südlichen Gruben enthält 50—53 pCt. Schwefel, Spuren Arsenik und nur geringe Mengen Gangart (Sand und Thon).

Die Pyrite des Département du Gard enthalten 40—45 pCt. Schwefel, 0.1 pCt. Arsenik und führen als Gangart Kalkstein.

Die Schwefelkiese des Département de l'Ardèche sind reicher an Schwefel (45—50 pCt.), enthalten jedoch bis zu 0.3 pCt. Arsenik. Die Gangart besteht aus Thon und Flussspath.

Die HH. Dujardin-Beaumetz und Audigé haben die toxischen Wirkungen der Gährungsalkohole von Aethylalkohol bis zum Amylalkohol untersucht und sind zu folgenden Resultaten gelangt.

Die toxische Wirkung dieser Alkohole steigt mit dem Molekulargewicht, mag man sie durch subcutane Einspritzung oder direct in den Magen einführen. Ein und derselbe Alkohol wirkt kräftiger, wenn man ihn subcutan anwendet. Die beobachteten Vergiftungserscheinungen sind bei den verschiedenen Alkoholen derselben Natur, wenn man von dem Grad absieht.

Eine Notiz der HH. Zoeller und Grete über die Anwendung

des xanthogensauren Kaliums als Mittel gegen Phylloxera ist schon direct in den Berichten erschienen.

Hr. G. Fleury zeigt durch directe Versuche dass die Inversion des Rohrzuckers zu Glucose und Levulose von einer Wärmeentwicklung begleitet ist.

Hr. F. Jean hat ein Produkt englischen Ursprungs analysirt, welches seit einiger Zeit auf dem Continent, hauptsächlich in Belgien, zur Verfälschung des Guano's angewendet wird. Dasselbe besitzt die Farbe des Guano's und hinterlässt wie dieser eine weisse Asche. Es besteht in 100 Theilen aus:

Wasser	16.80
Calciumsulfat	63.50
Calciumphosphat (mit Spuren Eisen und Thonerde)	22.06
Kieselsäure	0.50
Calciumcarbonat	1.60
Chlornatrium	3.71
Organische Stoffe	1.80 (Stickstoff 0.3)

In Folge einer Arbeit des Hrn. Leclerc (dieser Berichte s. VIII. p. 73) über den Keimprocess, hat Hr. P. P. Dehérain seine früheren Versuche wiederholt und deren Schlussfolgerungen vollständig bestätigt gefunden. Ich kann nicht auf die Einzelheiten der vorliegenden Abhandlung eingehen und begnüge mich die Hauptpunkte anzuführen.

1) Die keimenden Körner vermindern das Volumen der Gase mit denen sie in Berührung sind, indem sie dieselben absorbiren. Hr. Dehérain hat diesen Satz fast allgemein bestätigt gefunden, nur macht die Gerste, welche gerade zu den Versuchen des Hrn. Leclerc gedient hat eine Ausnahme.

2) Diese Gasverminderung findet in allen Fällen auf Kosten des Sauerstoffs statt, der durch ein kleineres Volumen Kohlensäure ersetzt wird.

3) In vielen Fällen nimmt auch der Stickstoff an der Gasabsorption Theil. In anderen Fällen vermehrte sich im Gegentheil das Stickstoffvolumen etwas, aber alsdann enthielten die Körner Stickstoff eingeschlossen, welcher sich während der Keimung entwickelt.

Endlich hat Hr. Dehérain die Gase der Körner in den verschiedenen Momenten der Keimung mittelst der Quecksilberluftpumpe bestimmt und so die vorstehenden Sätze, zu denen er auf anderem Wege gelangt war, direct bestätigt.

Akademie, Sitzung vom 2. August.

Hr. Durin schlägt vor, den Werth der Zuckerrüben nach der Dichte ihres Saftes zu bestimmen; er zeigt, dass im Allgemeinen der

Salzgehalt ziemlich constant ist und nur bei schlechten Rüben, bei welchen der Saft eine geringere Dichte als 1.040 besitzt, die Bestimmung beeinflusst und dadurch unsicher macht. Die fremden organischen Stoffe, Gummi, Albuminkörper etc. sind allerdings grossen Schwankungen unterworfen, aber ihre Menge ist klein und sie können nur einen beschränkten Einfluss auf die Resultate ausüben. Hr. Durin hat nun die Coëfficienten berechnet, mit denen man die Dichte, oder vielmehr den Ueberschuss der Dichte über 1.000 multipliciren muss, um den Zuckergehalt des Saftes zu finden.

		Coëfficient
Für Säfte unter	1.040 (unter 4°)	1.74
- - von	1.040—1.045 (4° —4.5°)	1.99
- - -	1.045—1.050 (4.5°—5°)	2.03
- - -	1.050—1.055 (5° —5.5°)	2.06
- - -	1.055—1.060 (5.5°—6°)	2.08
- - -	1.060—1.070 (6° —7°)	2.15.

Er zeigt, dass die mit Hilfe dieser Coëfficienten berechneten Zahlen mit den durch directe Analyse erzielten Resultaten hinreichend übereinstimmen.

Hr. J. Béchamp hat die Microzyma, die Molekularkörnchen der Gewebe und Zellen, welche er als Träger der physiologischen und ursprünglichen Thätigkeit derselben betrachtet, in den verschiedenen Organen der Thiere und bei verschiedenem Alter desselben Thieres untersucht. Seine Versuche, wo wir die morphologisch so ähnlichen Gebilde ganz verschiedene Wirkungen ausüben sehen, wo sie bald den Stärkekleister nur verflüssigen und zur Gährung bringen, bald zuvor in Glucose verwandeln, bald den Rohrzucker direct vergähren, bald zuvor invertiren, bald ohne irgend welchen Einfluss auf Stärkekleister oder Zucker sind, je nachdem die Microzyma aus der Leber, aus dem Pancreas, aus dem Muskel, aus den Speicheldrüsen, aus dem Gehirne oder aus einem Organ eines Fötus oder eines vollkommen entwickelten Wesens abstammen, sind sehr interessant, können jedoch leider nicht kurz zusammengefasst werden.

Hr. D. Freire schlägt vor, zur Titration des in einer Flüssigkeit gelösten Sauerstoffs die Oxydation des Pyrogallols in ammoniakalischer Lösung zu benutzen und sodann so lange Zinnchlorürlösung hinzuzusetzen, bis die Flüssigkeit, welche eine braune Farbe angenommen hatte, wieder entfärbt ist. Die Zinnchlorürlösung titirt er mit einer bekannten Menge Pyrogallol, welches er bei Gegenwart von Ammoniak durch den Sauerstoff der Luft vollständig oxydirt hat. Man weiss nämlich, nach den Versuchen von Döbereiner, dass 1 Grm. Pyrogallol 0.38 Grm. oder 260 CC. Sauerstoff zu absorbiren vermag.

Durch eine Reihe interessanter Versuche, deren ich in früheren Correspondenzen Erwähnung gethan, hat Hr. Ch. Friedel bewie-

sen, dass die Verbindung von Methyloxyd und Salzsäure, $C_2H_5O \cdot HCl$, welche in die Klasse sogen. molekularen Verbindungen gehört, theilweise unzersetzt flüchtig ist. Nun war bis jetzt fast allgemein angenommen worden, dass das vorzügliche Kennzeichen dieser Körper gerade in ihrer Nichtflüchtigkeit liegt, obgleich Hr. A. Naumann schon vor Jahren sich bemüht hat, aus den Grundzügen der mechanischen Wärmetheorie zu beweisen, dass Molekularverbindungen unzersetzt in den Gasszustand übergehen können (siehe diese Berichte II, p. 345).

In Wirklichkeit kann daher keine Grenze zwischen den eigentlichen Atomverbindungen und den sogen. Molekularverbindungen gezogen werden und die einen wie die andern müssen auf dasselbe Verbindungsgesetz zurückgeführt werden können. Es würde wenig logisch erscheinen, die ersten einer den Atomen innewohnenden Ursache und die zweiten einer verschiedenen den Molekülen anhaftenden Ursache zuschreiben zu wollen.

Die kleinen Theilchen, deren Existenz die atomistische Hypothese annimmt, müssen als Form oder Bewegung die Kräfte in sich besitzen, welche die Verbindungen zwischen Atomen gleicher oder verschiedener Natur und zwischen Molekülen bedingen.

Hierin liegt für die Chemiker, welche der Theorie der absoluten und unveränderlichen Atomicität eines jeden Elementes huldigen, eine unüberwindliche Schwierigkeit, während, unter Annahme einer je nach der Temperatur und der Natur der in Gegenwart gebrachten Atome veränderlichen Atomicität, es ganz natürlich erscheint, die Existenz der sogen. Molekularverbindungen der höheren oder ergänzenden Atomicität, wenn man sich so ausdrücken kann, eines der Atome zuzuschreiben.

In dem vorliegenden Falle der Verbindung des Methyloxydes mit Salzsäure kann man den Sauerstoff vierwerthig machen; diese Annahme wird auch eine Stütze in der Existenz der Quadrantoxyde von Rose finden. Der dem Sauerstoff nahestehende Schwefel ist ja auch vieratomig in den von Cahours entdeckten Sulfverbindungen. Endlich gewinnt die Annahme des Hrn. Friedel an Wahrscheinlichkeit durch die Thatsache, dass Methylchlorür und Salzsäure durchaus keine Verbindung eingehen.

Wollte man die Hypothese der ergänzenden Atomicitäten vollkommen durchführen und damit die Bindung des Krystallwassers und der Salze untereinander erklären, so würde man natürlich bei dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft viel zu weit gehen, in den einfachen Fällen wird man sie jedoch mit Frucht zu Hilfe ziehen. Man könnte dem entgegenstellen, dass die atomistische Theorie an Schärfe verliert, wenn man nicht für jedes Element eine wie das Atomgewicht unyeränderliche Atomicität annimmt, aber wie Hr. Friedel

mit Recht bemerkt, eine Theorie verliert mehr, wenn sie eine beträchtliche Anzahl Thatsachen unerklärt lässt, als wenn sie sich den Thatsachen anschmiegt und dieselben auf dasselbe Princip zurückführt. Das Princip ist hier die Sättigungscapacität der Atome, veränderlich zwischen engeren oder weiteren, aber dennoch hinreichend beschränkten Grenzen, sodass eine geringe Zahl einfacher Verbindungen gleichsam als Typen genommen die unendliche Anzahl der bekannten Verbindungen zu umfassen vermögen.

Hr. Gautier beschreibt ein Verfahren zur vollständigen Trennung und zur Bestimmung des Arsens in thierischen Stoffen. Er verfährt folgendermassen: 100 Grm. des fraglichen Stoffes werden in einer Schale mit 80 Grm. Salpetersäure übergossen und gelinde erwärmt bis die zu Anfang verflüssigte Masse anfängt schleimig zu werden und sich an den Wänden anzusetzen; man entfernt alsdann die Schale vom Feuer, denn sonst würde eine äusserst heftige Reaction und theilweise Verflüchtigung des Arsens stattfinden. Man fügt nun 6 Grm. Schwefelsäure hinzu, erhitzt bis die braunschwarze Masse anfängt sich an den Boden anzusetzen und lässt endlich tropfenweise 15 Grm. Salpetersäure in die heisse Masse fliessen. Die Reaction ist ziemlich heftig, nach kurzer Zeit ist alle Salpetersäure verdampft und man erhält als Rückstand eine kohlige Masse, welche sich leicht pulverisiren lässt und an heisses Wasser Arsenik abgibt. Herr Gautier hat sich durch quantitative Versuche vergewissert, dass bei Befolgung dieser sehr rasch ausführbaren Methode kein Verlust an Arsenik stattfindet, dass selbst die Gegenwart grosser Mengen Chlorverbindungen ohne merklichen Einfluss ist.

Akademie, Sitzung vom 9. August.

Hr. Thenard berichtet über einen blauen Stoff, der in einem Thone an der Stelle eines schon seit einem Jahrhundert verschwundenen Hammerwerks aufgefunden wurde. Der blaue Stoff, dessen Farbe sich dem Ultramarinblau nähert, ist sehr unbeständig und wird olivengrün bei 120° gelb unter dem Einflusse von Kali, während Ammoniak, Essigsäure und selbst Chlörwasser ihn kaum verändern. Verdünnte Salzsäure löst ihn unter Entfärbung.

Nach einer vorläufigen, mit nicht ganz reiner Substanz ausgeführten Analyse enthält der blaue Körper viel Eisenoxydul, dagegen weder Eisenoxyd noch Kalk; Thonerde und eine organische stickstoffhaltige Substanz finden sich in beträchtlicher Menge, Kieselsäure nur in geringer Menge.

Nach Versuchen der HH. Troost und P. Hautefeuille lösen sich Eisen das 14 pCt. Silicium enthält und Mangan mit 30 pCt. noch sehr rasch in Quecksilberchlorid; nicht nur das Metall wird in

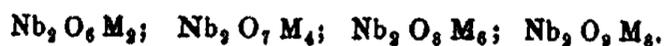
Chlorverbindung verwandelt, sondern auch gleichzeitig das Silicium zu Kieselsäurehydrat oxydirt. Siliciumeisen entwickelt in dieser Reaction eine mit dem Siliciumgehalte steigende Wärmemenge während umgekehrt bei dem Siliciummangan die freiwerdende Wärmemenge wächst; folgende Zahlen, welche sich auf 1 Grm. Substanz beziehen, zeigen diese Verschiedenheit deutlich.

	Si	C	Entwickelte Wärme	Nach dem Gehalt von den Elementen ausgerechnete Wärme
Siliciumeisen	3.5 pCt.	0.6 pCt.	970 Cal.	970 Cal.
	7.0	0.4	1050 -	1125 -
	12.0	0.4	1185 -	1295 -
	14.0	0.4	1270 -	1426 -
Siliciummangan	8	1.0	1330 -	2160 -
	12	1.0	1250 -	2280 -

Aus diesen Zahlen lässt sich unter Berücksichtigung der Wärmemengen, welche Eisen (827 Cal.), Mangan (1910 Cal.) und Silicium (5140 Cal.) beim Auflösen in Quecksilberchlorid entwickeln, folgern, dass die Vereinigung des Eisens mit Silicium fast ohne Wärmeentwicklung vor sich geht, während die Verbindung des Mangans mit Silicium eine beträchtliche Wärmemenge frei macht.

Hr. A. Joly hat die Niobate und Tantalate des Magnesiums, Calciums, Eisens, Mangans und Yttriums durch Zusammenschmelzen reiner Niobsäure und Tantalsäure mit dem Chloride des entsprechenden Metalls dargestellt; in einigen Fällen wurde das Chlorid durch ein Gemenge von Fluorid und Chlorkalium ersetzt. Unter keiner Bedingung konnte die Bildung von Chlorniobaten oder Fluorniobaten beobachtet werden.

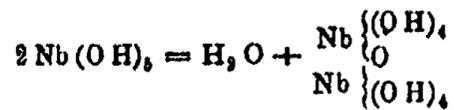
Die erhaltenen Salze, welche alle krystallisiert sind, einige selbst schöne Krystalle bilden, lassen sich auf folgende 4 Typen zurückführen:



Hr. Joly folgert hieraus, dass die Niobsäure und Tantalsäure vierbasisch¹⁾ sein können, also der Phosphorsäure, Arsensäure, Vanadsäure etc. nicht an die Seite gesetzt werden dürfen. Es scheint mir jedoch, dass die Existenz der Salze $\text{Nb}_2\text{O}_9\text{M}_8$ durchaus nicht dazu nöthigt, die Gruppe der fünfatomigen Elemente zu zergliedern und dadurch die so sehr augenscheinlichen Analogien zwischen Niob-Vanad-Phosphorverbindungen etc. zu verkennen. Die Salze $\text{Nb}_2\text{O}_9\text{M}_8$

¹⁾ Nach der alten Schreibweise $\text{Nb}_2\text{O}_5, 4\text{MO}$, welche Formel ich nach den heute angenommenen Atomgewichten in $\text{Nb}_2\text{O}_9\text{M}_8$ umgewandelt habe; die Säure wäre demnach achtbasisch.

leiten sich einfach von dem ersten Anhydride der Orthoniobsäure $\text{Nb}(\text{O H})_5$ ab.

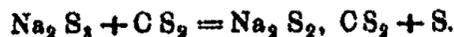


Uebrigens kennen wir schon ein Salz, welches einem ähnlichen Anhydrid der Orthoarsensäure $\text{As}(\text{O H})_5$ entspricht, es ist dies ein von Hrn. Häffely beschriebenes Doppelsalz von Natrium und Zinn $\text{As}_4\text{O}_{13}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Na}_2$.

Hr. Lorin giebt weitere Details über die Einwirkung entwässerter Oxalsäure auf mehratomige Alkohole und beschreibt ein daraus abgeleitetes Verfahren zur Bereitung krystallisirbarer Ameisensäure. Er erhitzt Erythrit unter den bekannten Bedingungen wiederholt mit entwässerter Oxalsäure und erhält so zuletzt Destillate, welche 96—98% Ameisensäure enthalten. Durch Fractioniren dieser Säure lässt sich leicht krystallisirbare Ameisensäure abscheiden, welche zuerst übergeht.

Hr. A. Gélis hat beobachtet, dass sich das Natriumbisulfid Na_2S_2 direct und unter starker Wärmeentwicklung mit Schwefelkohlenstoff verbindet; das gebildete Salz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{CS}_2$ gehört einer neuen Reihe von Sulfocarbonaten an. Es ist in Wasser und Alkohol vollkommen löslich und giebt an Schwefelkohlenstoff keinen Schwefel ab; gewöhnliches Sulfocarbonat Na_2SCS_2 ist bekanntlich in Alkohol schwer löslich. Man kann es auch bereiten durch directes Auflösen von Schwefel in dem Sulfocarbonate Na_2SCS_2 , welches genau 1 Atom des Metalloide aufnimmt.

Lässt man Schwefelkohlenstoff auf höhere Sulfide, Natriumtrisulfid, Natriumpentasulfid einwirken, so entsteht der oben beschriebene Salz und der überschüssige Schwefel wird in Freiheit gesetzt



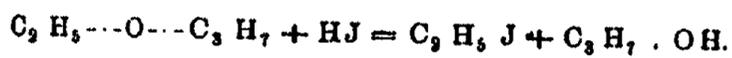
Hr. A. Gautier beschreibt eine Reihe Vorsichtsmaassregeln welche zur Erzielung eines regelmässigen Ganges des Marsh'schen Apparates zu beobachten sind und zeigt, dass es gelingt binnen $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden die Totalität des Arsens auszutreiben (natürlich bei Gegenwart geringer Mengen z. B. 5 Milligramm), den Arsenwasserstoff durch ein 20—25 Ctm. langes 2 Millimeter weites und zur Rothgluth erhitztes Glasrohr zu zerstören und den gebildeten Arsenikspiegel direct zu wägen. Zur Beschleunigung der Gasentwicklung kann man 2—5 Tropfen einer verdünnten Platinchloridlösung in den Apparat bringen; Kupfersulfat darf zu demselben Zweck nicht angewandt werden, denn in diesem Falle ist es unmöglich alles Arsenik zu verflüchtigen und man hat Verluste die sich auf $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ der Totalmenge belaufen.

Akademie, Sitzung vom 16. August.

Hr. R. D. Silva beschreibt eine Reihe Versuche über die Einwirkung der gasförmigen Jodwasserstoffsäure auf die einfachen und gemischten Aether bei niedriger Temperatur (0° - 4°) und leitet daraus folgende Gesetze ab, welche von grosser Wichtigkeit sind.

Die einfachen Aether werden in Jodid und Alkohol zerlegt.
 $C_2 H_5 - O - C_2 H_5 + HJ = C_2 H_5 J + C_2 H_5 OH$. Bei den niederen Gliedern der Reihe geht die Reaction sehr leicht von statten, bei den höheren ist sie langsamer und man muss die Einwirkung des Jodwasserstoffs mehrmals wiederholen, um sie zu vollenden.

Die gemischten Aether zerlegen sich ebenfalls in Alkohol und Jodid, das kohlenstoffärmere Radical scheidet sich als Jodid aus, während das kohlenstoffreichere Radical sich mit dem Hydroxyl verbindet.



Wenn das eine Radical des gewünschten Aethers die Methylgruppe ist, so verläuft die Reaction äusserst rasch und ist bemerkenswerth glatt.

Herr E. Grimaux hat die Einwirkung des Broms bei Gegenwart von Wasser auf Malyuräidsäure weiter studirt und die früher für die beiden ersten Derivate aufgestellten Formeln etwas abgeändert (siehe Berichte VIII, p. 545).

Hexabromlactomaluryl $C_9 H_6 Br_6 N_4 O_6$ (die früher gegebene Formel enthielt $H_2 O$ weniger). Alkalien verwandelt es, selbst in der Kälte, rasch in Bromoform, Oxalat und Bromid. Wenn man es lange mit Bromwasserstoff auf 100° erhitzt, so verliert es Wasser und Brom und verwandelt sich in der zweiten schon früher beschriebenen Bromverbindung. $(C_9 H_6 Br_4 N_4 O_4)_2 + H_2 O$. (Die früher gegebene Formel enthielt $\frac{1}{2} H_2 O$ mehr) Bei 100° fixirt der letztere Körper wieder Brom und Wasser und regenerirt $C_9 H_6 Br_6 N_4 O_6$. Mit siedendem Ammoniak liefert er eine gelbe, amorphe Substanz, welche durch Salpetersäure in einen krystallisirten, der Dialursäure nahe stehenden, jedoch löslicheren Körper übergeht; Ammoniak verwandelt den letzteren in Murexid.

Die früher angeführte Verbindung $C_9 H_6 Br_4 N_4 O_4$ geht bei weiterem Erhitzen mit Brom und Wasser in einen schön krystallisirten Körper $C_4 H_4 Br_2 N_2 O_3$ über, den man leichter durch directes Erhitzen der Malyuräidsäure mit trockenem Brom auf 100° darstellen kann. Diese neue Substanz, welche Hr. Grimaux Hydrodibromomalonylharnstoff nennt, weil sie 2 Atome Wasserstoff mehr als der Dibromomalonylharnstoff enthält, krystallisirt in prächtigen, rhombischen, abgeplatteten Prismen, welche beim ersten Anblick sechsseitige Tafeln darstellen.

Die Krystalle lösen sich in ungefähr 5 Theilen kalten Wassers, leicht in Alkohol und Aether. Mit wenig Ammoniak gelinde erwärmt erzeugen sie eine schöne purpurfarbene Lösung, die Murexid enthält.

Endlich bildet sich bei der Einwirkung von trockenem Brom auf Malyuräidsäure, neben dem neuen Harnstoffe, eine amorphe Substanz $C_9 H_6 Br_2 N_4 O_5$, welche durch Wasser und Brom in Hexabromlactomaluryl verwandelt wird.

Die HH. V. de Luyves und Ch. Feil machen eine Mittheilung über das gehärtete Glas.

Hr. A. Mermiet beschreibt einen Doppelsalz von Kalium- und Nickelsulfocarbonat, welches löslich ist und durch langsame Abdampfen der Lösung in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden kann.

Versetzt man nach Hrn. Mermiet eine ammoniakalische Nickeloxydullösung mit einer hinreichenden Menge Wasser, damit sie farblos erscheint, und fügt sodann ein lösliches Sulfocarbonat hinzu, so erscheint eine charakteristische violette Färbung.

Schwefelkalium giebt unter denselben Bedingungen eine braune oder schwarze und Kaliumpolysulfid eine gelbe Färbung.

Die Reaction kann zur Auffindung sehr geringer Quantitäten von Sulfocarbonaten dienen.

Akademie, Sitzung vom 23. August.

Die HH. B. Delachanal und A. Mernet beschreiben eine dem Cassiuspurpur ähnliche Platinverbindung, welche man durch Vermischen einer Platinchloridlösung mit Zinnchlorür, Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser und Erhitzen zum Sieden erhält. Man kann einen ähnlichen braunen Körper durch Einwirkung von Zinn auf Platinchlorid bereiten; es bildet sich ein Niederschlag, der sehr zunimmt, wenn man nach Verdünnen die Lösung kochen lässt. Die Zusammensetzung dieses Produktes ist ebensowenig constant, wie diejenige des Cassiuspurpurs; es wurde gefunden:

Platin	11.5—17.2,
Zinn	60.0—55.5,
Sauerstoff	28.5—27.3.

Hr. Gautier hat vor einiger Zeit gezeigt, (Diese Berichte VIII, p. 700) dass Blutplasma, welches 4 pCt. NaCl enthält, durch Einleiten von Kohlensäure sich nicht coagulirt, und dass folglich die Theorie der HH. E. Mathieu und V. Urbain, wonach die Blutcoagulation durch die Vereinigung des Fibrins mit Kohlensäure bewirkt werden soll, nicht sehr wahrscheinlich ist. Die beiden letzten Chemiker versuchen nun das Ausbleiben der Coagulation des mit Chlornatrium versetzten Plasmas auf die geringe Löslichkeit der Kohlensäure in

Kochsalzlösungen zurückzuführen, und bemerken ferner, dass die von Gautier bei seinen Versuchen innegehaltene niedere Temperatur ($8-10^{\circ}$) auch einen verzögernden Einfluss ausüben. Zur Stütze ihrer Ansicht theilen sie mit, dass Kalkwasser, welches man mit $\frac{1}{2}$ seines Volumens einer gesättigten Kochsalzlösung vermischt hat, durch Kohlensäure nicht mehr gefällt wird und dass bei Wasserzusatz eine Trübung erscheint; stellt man denselben Versuch bei 0° , anstatt bei gewöhnlicher Temperatur an, so genügt schon $\frac{1}{2}$ Vol. Kochsalzlösung damit das Kalkwasser seine Fällbarkeit durch Kohlensäure verliert.

Akademie, Sitzung vom 30. August.

Bezugnehmend auf die oben erwähnte Arbeit des Hrn. Debérain über die Occlusion der Gase bei dem Keimungsproceß, kommt Hr. Leclerc auf die Keimung der Gerste zurück und hält die Richtigkeit seiner früher veröffentlichten Thatsachen aufrecht.

Hr. J. J. Coquillion hat bei der Electrolyse der Anilinsalze am positiven Pole die Bildung von Anilinschwarz beobachtet. Die Eigenschaften des erhaltenen schwarzen Körpers variiren etwas mit der Natur des angewendeten Salzes. Anilinacetat liefert eine schwarze, schmierige Masse, welche sich theilweise in der Flüssigkeit auflöst; Anilintartrat giebt keine Färbung am positiven Pole.

Die Akademie-Sitzung vom 6. September bot nichts Chemisches dar.

Akademie, Sitzung vom 13. September.

Hr. S. Cloëz hat das Fett der Körner des Tong-Yeau oder Oelbaum aus China (*Elaeococca vernica*) untersucht. Durch die Presse kann man ungefähr 35 pCt. eines Oeles gewinnen, welches bei 15° die Dichte 0,9362 besitzt und an der Luft sehr rasch eintrocknet. Aether entzieht den zerkleinerten Körnern 41 pCt. Oel, das ganz dieselben Eigenschaften, wie das durch Pressen erhaltene besitzt. Ersetzt man aber den Aether durch Schwefelkohlenstoff, so erhält man nach Verdampfen des Lösungsmittels einen Fettkörper, der nach kurzem zu einer warzenförmigen Masse erstarrt. Der feste Körper schmilzt bei 34° und besitzt genau dieselbe Elementarzusammensetzung wie das Oel.

Die Umwandlung des flüssigen in den festen Körper kann durch Erhitzen, selbst auf 200° nicht bewirkt werden, dagegen wird das Oel bei Abschluss der Luft, an dem Lichte ziemlich rasch fest und zwar sind es die brechbarsten Lichtstrahlen, welche die energichste Wirkung ausüben.

Durch Verseifen des Oeles bei Luftabschluss mit alkoholischem Kali, erhält man eine krystallisirbare Seife, woraus Phosphorsäure eine gegen 44° schmelzende, in rhombischen Blättchen krystallisirbare Fett

säure abscheidet. Die Krystalle verharzen sich rasch an der Luft, was ihr Studium sehr erschwert.

Hr. C. Hüsson beschreibt eine Reihe Reactionen des Hämoglobins, welche man direct unter dem Mikroskope ausführen kann; er hat ausführlich die Einwirkung von Jod, Bromkalium und Essigsäure, Borax und Essigsäure, Natrium- und Ammoniumsulfhydrat, Cyankalium, Cyanquecksilber, gelben Blutlaugensalz und mehrerer Säuren studirt. Was die Einzelheiten anbelangt, so muss ich auf die Abhandlung selbst verweisen.

Akademie, Sitzung vom 20. September.

Die Zahl der Elemente hat sich um eins vermehrt; Hr. Lecoq de Boisbaudran hat nämlich in einer Blende von Pierresitte (Pyrenäen) in sehr geringer Menge ein neues, dem Zink sehr nahe stehendes Metall entdeckt, dem er den Namen Gallium gegeben hat. Das Studium des neuen Metalles ist natürlich noch sehr unvollständig, denn bis jetzt standen nur einige Centigramme dem Hrn. Lecoq de Boisbaudran zur Verfügung, doch scheinen folgende Reactionen festgestellt zu sein.

Chloridlösung durch Bariumcarbonat fällbar, Oxyd in Ammoniak und Ammoniumcarbonat löslich; Sulfid in verdünnten Mineralsäuren löslich, dagegen unlöslich in Essigsäure und Schwefelammonium. Sulfid scheint weiss zu sein. Durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium wird es vor dem Zink ausgefällt, sodass bei fractionirter Fällung eines Gemisches von Zink und Gallium, die ersten Niederschläge alles Gallium enthalten.

Das Gallium scheint grosse Neigung zu besitzen, basische Salze zu bilden; beim Erhitzen seines Chlorids geht es in ein unlösliches Oxychlorid über. Durch Zink wird das Gallium langsam ausgefällt, und wie es scheint, als Oxyd oder basisches Salz. Das Gallium giebt ein Spectrum, welches zwei charakteristische, violette Linien enthält, die eine von ungefähr 417 und die brechbarere von ungefähr 404 Wellenlänge.

Das Gallium zeigt dieses Spectrum in der Flamme des Gases, jedoch nur schwach und vorübergehend, dagegen giebt der zwischen einer Platinelectrode und der Oberfläche einer Galliumchloridlösung überspringende Inductionsfunken ein sehr schönes Spectrum.

Das Gallium ist das erste mit Hilfe der Funkenspectren entdeckte Metall und es ist sehr wahrscheinlich, dass dieselbe Methode die bis jetzt nicht, wie sie es verdient, in dem chemischen Laboratorien Eingang gefunden hat, noch weitere Frucht bringen wird. Hr. Lecoq de Boisbaudran hat Jahre darauf verwendet die Funkenspectren zu studiren und zu zeichnen und er hat sich ein grosses Verdienst er-

worben, indem er seine, mit vieler Mühe und Geduld gesammelten Resultate in einem Werk¹⁾ vereinigte, welches wegen der Genauigkeit der Beobachtungen und der Treue und schönen Ausführung der Zeichnungen, sehr lobenswerther Erwähnung würdig ist.

Akademie, Sitzung vom 27. September.

Hr. G. Le Bon theilt der Akademie mit, dass es ihm gelungen ist, defibrirtes Blut bei niedriger Temperatur einzudrücken, ohne ihm seine Löslichkeit zu entziehen.

Hr. Meusel schreibt die Gegenwart von salpetriger Säure, in Wässern welche Nitrate enthalten, einer Reduction der letzteren durch Bacterien zu; nach seinen Beobachtungen kann die Bildung der salpetrigen Säure durch Zusatz von Phenol, Salicylsäure etc. zu dem Wasser verhindert werden.

Die HH. Champion und Pellet stellen folgende Sätze, die Stickstoffmenge der Zuckerrüben betreffend auf.

1) Bei demselben Boden und derselben Stickstoffmenge in dem Dünger, sind die Rüben um so reicher an Stickstoff, je mehr sie Zucker enthalten.

2) Bei demselben Zuckergehalt, sind die Rüben um so reicher an Stickstoff, je stickstoffhaltiger der Dünger war.

3) Der Ammoniakgehalt der Zuckerrübe nimmt ab, wenn der Zuckergehalt steigt.

395. H. Schiff, aus Florenz, 4. October 1875.

O. Silvestri (Gazz. chim.) hat eine metallisch aussehende und fast silberglänzende Substanz analysirt, welche öfters die frische Aetnalava in dünner Schicht bekleidet und welche Substanz bereits 1869 von Sartorius von Waltershausen beobachtet worden war. Sie enthält ein Stickstoffeisen $\text{Fe}^5 \text{N}^2$ (gefunden 90.86 Eisen und 9.14 Stickstoff) und sie kann künstlich erzeugt werden, wenn man Lava zuerst in Salzsäuregas und dann in Ammoniak, oder auch in Salmiakdampf glüht. Das natürliche Stickstoffeisen hat die Eigenschaften der früher von verschiedenen Chemikern künstlich erhaltenen Verbindung. Das specifische Gewicht 3.147 scheint sehr niedrig und bei der geringen Menge verfügbarer Substanz ist anzunehmen, dass dasselbe wegen anhängender Lava zu niedrig gefunden wurde. Mit

¹⁾ Spectres lumineux, spectres prismatiques et en longueurs d'ondes par M. Lecoq de Boisbaudran. — Paris 1874.

Schwefel geschmolzen giebt das Stickstoffeisen seinen Stickstoff als solchen ab und es bildet sich Schwefeleisen.

M. Mercadante (Gazz. chem.) fand, dass eine 7procentige wässrige Lösung von Eieralbumin das frisch gefällte Tricalciumphosphat in dem Maasse löst, dass ein Liter bis gegen 3 Gramm Phosphat enthält. Mercadante glaubt daraus schliessen zu können, dass die Eiweisskörper auch im lebenden Organismus die Löslichkeit der Knochenerde begünstigen und zugleich erkläre es sich, dass das in der Wärme coagulirte Eiweis mit Calciumphosphat innig gemengt sei.

C. Cossa (Gazz. chim.) bestätigt die Angabe von Gornp-Bosanez, dass im Wickensaft neben Asparagin auch Leucin enthalten sei. Bezüglich der $\frac{1}{2}$ Meter lang gewordenen, im Lichte gewachsenen Wicken bestätigt Cossa die Angabe von Mercadante, dass nämlich das Asparagin in Bernsteinsäure und in Aepfelsäure übergeführt sei.

Aus dem chemischen Institut in Rom ist eine Arbeit über Cubebenöl hervorgegangen. Die reichlichen dem Institute zu Gebote stehenden Mittel erlaubten A. Ogliastro (Atti dell' accad. d. liacci) das Öl selbst aus Cubeben darzustellen, welche von der römischen pharmaceutischen Gesellschaft geliefert und auf ihre Aechtheit geprüft worden waren. Kilogramm. 50 Cubeben, im Dampfstrom extrahirt, gaben etwa 2 Liter rohen Oels, welches systematisch und theilweise im Vacuum fractionirt, zu den folgenden Oelen führte:

1) Eine geringe Menge eines Terebens $C^{10}H^{16}$ bei $158-163$ siedend und für 100^{mm} um $35^{\circ}5$ nach links drehend.

2) Ein Sesquitereben $C^{15}H^{24}$, bei $264-265^{\circ}$ siedend, links drehend, ($44^{\circ}.3$ für 100^{mm}) und vom spec. Gewicht 0.9289 bei 0° . Das damit erhaltene Chlorhydrat $C^{15}H^{24}$, $2HCl$ krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt gegen 118° und es kann daraus durch Erhitzen mit Wasser auf $170-180^{\circ}$ der ursprüngliche Kohlenwasserstoff wieder unverändert abgeschieden werden.

3) Ein bei $262-263^{\circ}$ siedender Kohlenwasserstoff, von weit geringerem Drehungsvermögen als dasjenige des vorgehenden, wahrscheinlich ebenfalls $C^{15}H^{24}$, verbindet sich aber nicht mit Salzsäure und konnte desshalb nicht ganz rein erhalten werden.

G. Pellagri hat im Laboratorium von F. Selmi in Bologna Versuche zur Darstellung von reinem, namentlich von Kaliumjodat freien Jodkalium angestellt. Wird durch die wässrige Lösung eines jodhaltigen Jodkaliums Schwefelwasserstoff geleitet, so wird das Jodat unter Abscheidung von Schwefel zu Jodür reducirt; zugleich wird etwas Schwefelsäure gebildet und etwas freies Jod abgeschieden, welches letztere schliesslich durch den Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff übergeführt wird. Ueberschüssiges H^2S wird nun durch zugefügte Jodlösung zersetzt und der freie HJ durch Kaliumcarbonat gesättigt. Ein derart erhaltenes Jodkalium kann 1—2pCt. Sulfat ent-

halten; letzteres kann, wenn nöthig, durch Jodbarium zersetzt werden. Eine einfachere und interessantere Reinigungsmethode beruht auf der Thatsache, dass Kaliumjodat in verdünnter Lösung bereits durch Schütteln mit Eisenfeile oder Zinkpulver (nicht durch Kupfer oder Zinn) reducirt wird, während sich die Metalle direct oxydiren. Schütteln mit Eisenfeile in der Wärme bewirkt vollständige Reduction, ohne dass Eisen gelöst oder Jod in den Niederschlag übergeführt würde. Ist die Lösung zu concentrirt und hat sich eine grössere Menge von Eisenoxyd abgeschieden, so kann letzteres oxydirend auf das Jodkalium wirken. In diesem Falle ist eine vollständige Reduction des Jodats nur dann möglich, wenn die Flüssigkeit mehrmals abfiltrirt und mit frischer Eisenfeile behandelt wird. Diese oxydirende Wirkung des Eisenoxyds wurde auch direct mit reinem Jodkalium nachgewiesen. Stärker oxydirend und schon in der Kälte wirken die Superoxyde von Mangan und von Blei. Es kann aber auch eine concentrirtere Jodatlösung schon in der Kälte vollständig reducirt werden, wenn man nebst einer Eisenplatte zugleich eine Kupferplatte einführt und beide ausserhalb der Flüssigkeit durch einen Draht zu einem galvanischen Element verbindet. Es wird in diesem Falle nur das Eisen oxydirt und wegen der geringeren Oberfläche ist die Reduction erst nach einigen Tagen vollendet. Gegen das Ende der Reaction bildet sich grünes Oxyduloxyd, wie es das Eisenkupferelement auch in reiner Jodkaliumlösung entstehen lässt. Wird in solchem Falle etwas Jodatlösung zugefügt, so wird das Oxyduloxyd sofort zu rothem Oxyd oxydirt. Auch nach diesem Verfahren, welches im Grossen anwendbar ist, tritt weder Jodverlust noch Verunreinigung durch Eisen oder Kupfer ein. — Zinkpulver wirkt anfangs energischer als Eisenfeile, aber es wird durch Zink allein keine vollständige Reduction erzielt; wohl aber ist diese vollständig wenn man eine Zinkkupferkette anwendet. — Die Eisenkupferkette reducirt auch Kaliumbromat vollständig zu Bromür und hier zeigt ebenfalls die Bildung von Oxyduloxyd die letzte Periode der Reaction an. — Kaliumchlorat in wässriger Lösung wird in gleicher Weise durch Schütteln mit Eisenfeile in der Wärme rasch zu Chlorür reducirt und Pellagri glaubt, dass dieses Verhalten in der Analyse Anwendung finden könne. Merkwürdig ist, dass die Eisenkupfer- oder Zinkkupferkette auf Chlorat nur äusserst langsam und unvollständig wirkt.

Wird Jod in einer Suspension von Eisenfeile in Kalilauge aufgelöst, so wird die Bildung von Jodat nicht verhindert. Dies erklärt sich aus der oxydirenden Wirkung des Eisenoxyds auf Jodkalium. — Mit Kohlenpulver geschmolzenes, käufliches Jodkalium erwies sich stets jodathaltig. — Bariumjodat ist namentlich in Gegenwart von Bariumjodür nicht derart unlöslich, dass sich hierauf eine Trennung beider gründen liesse. — Ein Schwefelkalium enthaltendes Jodkalium

ist als Reagens auf Ozon, salpetrige Säure und dergl. nicht anwendbar, aber die Lösung wird es nach einiger Zeit, wenn nämlich das Sulfür sich zu Sulfat oxydiren konnte.

Der diesjährige Italienische Gelehrtencongress hat Anfangs September in Palermo getagt. Nach den aufregenden Parlamentsdebatten, deren Gegenstand vor Kurzem Sicilien gewesen war, bei den Blößen, die dabei zu Tage traten und bei dem Mangel an Muth denselben energisch entgegen zu treten, bot der Congress eine willkommene Gelegenheit, wenigstens den hervorgebrachten üblen Eindruck etwas zu verwischen. Der mit grossem Pomp ins Werk gesetzte Congress, mit welchem gleichzeitig eine Kunst- und Agriculturausstellung statt hatte, war mehr eine politische Demonstration und die politisch-socialen und die sogenannten moralischen Wissenschaften waren deshalb auch weit reichlicher vertreten, als die naturwissenschaftlichen; namentlich die chemisch-mineralogische Sektion zählte nur wenige Theilnehmer. Nach einer Mittheilung, welche ich dem Schriftführer, Herrn G. Bellucci, verdanke, sind Vorträge über die nachfolgenden Gegenstände gehalten worden.

Cannizzaro. Ueber Derivate der Santonsäure.

Paternò. Usminsäure, ihre vermeintlichen Isomere und ein Pyroderivat der ersteren.

Paternò und Spica. Dibenzyl-derivate des Harnstoffs und des Sulfoharnstoffs.

Paternò und Fileti. Ueber Nitrocuminsäure und zwei isomere Amidocuminsäuren. — Ueber Bereitung des Benzylphenols.

Spica. Paratoluyamid. — Einwirkung von Chloreyan auf Cuminalkohol.

Fileti. Ein Zersetzungsprodukt des Acetylcyanürs.

Mercadante. Ueber vermeintliche Umwandlung von Cellulose in Gummi in den Pflanzen.

Bellucci. Ueber die vermeintliche Bildung von Wasserstoff-superoxyd in den Pflanzen.

F. Selmi. Ueber die Identität einer in Gehirn und Leber enthaltenen alkaloidartigen Substanz mit einer von ihm in den noch unreifen Köpfen der Klatschrose aufgefundenen.

Campisi. Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Chloral.

Christomanos in Athen. Ueber Darstellung von Diphenyl und Diacetyl mittelst Elektrolyse der Chlorüre und mit Anwendung von Natrium als Kathode. — Ueber Benutzung von Natriumamalgam statt des Zinks im Marsh'schen Apparat. — Bereitung und Eigenschaften von JCl^3 .

Verschiedene mineralogische und metallurgische Notizen wurden vorgelegt von Christomanos, Silvestri, Cossa und Campisi.

Ich muss mich für heute mit der blossen Angabe der besprochenen Gegenstände begnügen und erlaube mir auf den Inhalt der einzelnen Mittheilungen zurückzukommen, sobald ausführliche Veröffentlichungen über dieselben vorliegen.

Bezüglich der von Cayley behandelten Frage nach der für die einzelnen Kohlenwasserstoffe $C^a H^{2a+2}$ möglichen Anzahl von Isomeren (Berichte VIII, p. 1056), liegen mir bereits seit einigen Jahren die Materialien zu einer ähnlichen Arbeit vor. Diese Materialien reichen insofern über das von dem berühmten Mathematiker behandelte Thema hinaus, als dieselben auch die Kohlenwasserstoffe $C^a H^{2a}$, die Alkoholradikale $C^a H^{2a+1}$ und die aromatischen Kohlenwasserstoffe $C^a H^{2a-6}$ berücksichtigen. Für die Kohlenwasserstoffe $C^a H^{2a}$, ohne freie Affinitäten, habe ich, wenn meine Methode nicht einen fundamentalen Irrthum enthält, beispielsweise die folgende Anzahl von möglichen Isomeren berechnet:

$C^3 H^{10}$	$C^6 H^{12}$	$C^7 H^{14}$	$C^8 H^{16}$	$C^9 H^{18}$	$C^{10} H^{20}$
10	25	56	139	338	852

Unter derselben Voraussetzung berechnen sich 211 Nonylbenzole $C^9 H^8$ $C^9 H^{19}$ und für die Isomeren desselben mit zwei und mit drei Alkoholradikalen ergeben sich mir folgende Zahlen:

$C^6 H^4$	$C^8 H^{17}$	$C^7 H^{15}$	$C^6 H^{13}$	$C^5 H^{11}$
CH^3	$C^6 H^4$	$C^9 H^5$	$C^6 H^4$	$C^6 H^4$
267	117	102	96	
$C^6 H^3$	$C^7 H^{15}$	$C^6 H^{13}$	$C^6 H^{11}$	$C^5 H^{11}$
CH^3	$C^6 H^3$	$C^2 H^5$	$C^3 H^7$	$C^6 H^3$
234	170	160	48	
$C^6 H^3$	$C^4 H^9$	$C^6 H^3$	$C^4 H^9$	$C^6 H^3$
	CH^3	$C^3 H^7$	$C^3 H^7$	$C^3 H^7$
	84	80	18	

im Ganzen 1587 Isomere,

ohne die zahlreichen anderen mit vier und mehr Alkoholradikalen. Man kann dieses der Zukunftscheme angehörige neue Kapitel der Stöchiometrie als „chemische Statistik“ bezeichnen. Der für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe benutzten, relativ einfachen Methode, habe ich eine Form gegeben, welche sich den Postulaten und Zwecken des Chemikers etwas mehr anpasst, als dies mit der Form der von Cayley für die gesättigten Kohlenwasserstoffe angewandten Methode der Fall ist. Bei einiger Uebung gelangt man auch ziemlich rasch zum Ziele. So wurden z. B. die 852 Decylene im vorigen Jahre während eines Spaziergangs in etwa einer halben Stunde, in 40 Klassen geordnet, niedergeschrieben. Im Augenblicke ist es mir aber kaum

möglich, mich so vollständig in jenen Gedankengang zu versetzen, und ich muss mir die Mittheilung der Methode auf eine spätere Zeit versparen, ohne dass ich damit die Mittheilung weiterer ähnlicher Untersuchungen Cayley's auch nur im Geringsten verzögern möchte. Wir Chemiker dürfen es im Gegentheil mit Dank anerkennen, dass ein so ausgezeichnete Mathematiker sich unserer Wissenschaft angenommen hat und wir hoffen, dass er auf dem eingeschlagenen Wege fortfahren und auch künftighin seine Thätigkeit der Behandlung chemischer Fragen zuwenden möge.

396. A. Henninger, aus Paris, 28. October 1875.

Akademie, Sitzung vom 4. October.

Hr. Maumené sucht darzuthun, dass frisch gekochte und erkaltete Schwefelsäure und Schwefelsäure, welche seit einigen Wochen erkaltet ist, eine etwas verschiedene Molekularstructur besitzen; diese Differenz zeigt sich zum Beispiel beim Mischen der Säure mit Olivenöl oder mit Wasser. Versetzt man 50 CC. Olivenöl mit 10 CC. frisch gekochter Schwefelsäure, so beobachtet man eine Temperaturerhöhung von 42 bis 44°, während alte Schwefelsäure eine Temperaturerhöhung von nur 34°.5 hervorbringt. Beim Vermischen von 50 CC. Wasser mit 10 CC. Schwefelsäure steigt die Temperatur bei der frisch gekochten um 36° und bei der alten um 33°. Hr. Maumené setzt diese Versuche fort.

Hr. Ch. Violette bestätigt durch neue Versuche, dass das Abblatten der Zuckerrübe nicht nur den Ertrag an Rüben, sondern auch den Zuckergehalt derselben vermindert, und andererseits den Gehalt des Saftes an Mineralstoffen und fremden organischen Substanzen erhöht.

Akademie, Sitzung vom 11. October.

Hr. Audouynaud hat den Ammoniakgehalt des Wassers des mittelländischen Meeres bestimmt; der Gehalt ist gewissen Schwankungen unterworfen und hängt von meteorologischen Umständen ab; er nimmt ferner mit dem Zeitraum zu, der zwischen der Probenahme und der Analyse verflossen ist. Freies Ammoniak enthält das frische Meerwasser nicht; dasselbe zeigt sich erst nach einigem Verweilen des Wassers in den Gefässen.

Hr. Durin hat den Einfluss studirt, welche gewisse krystallisirbare und zerfliessliche Salze und der Traubenzucker auf die Krystallisationsfähigkeit des Rohrzuckers ausüben. Die krystallisirbaren Salze (NaCl , KCl , KNO_3 , K_2SO_4) vermindern dieselbe nicht, dagegen bildet Zucker mit CaCl_2 , K_2ClO_3 und anderen zerfliesslichen Salzen

unkrystallisirbare Syrupe. Traubenzucker verhindert ebenfalls die Krystallisation der Saccharose, jedoch nicht in dem Maasse, wie man gewöhnlich annimmt.

In Folge einer Notiz der HHrn. Dujardin-Beaumetz und Audigé über die toxischen Wirkungen der Gährungsalkohole, deren ich in meiner letzten Correspondenz erwähnt habe, theilt Hr. Rabuteau der Akademie mit, dass er schon im Jahre 1870 ähnliche Versuche angestellt habe und zu denselben Resultaten wie die genannten Herren gelangt sei.

Hr. Domeyko beschreibt zwei Tellurminerale, Tellursilber und Bleitellurat, von einem neuen Fundort in Chili.

Akademie, Sitzung vom 18. October.

Hr. Markownikoff legt der Akademie eine Notiz über die directe Addition gewisser Verbindungen an ungesättigte organische Körper vor; er giebt dem früher von ihm aufgestellten Gesetze heute folgende erweiterte Form. Wenn ein ungesättigtes Molekül C_nH_mX ein anderes Molekularsystem YZ direct fixirt, so verbindet sich, bei niedriger Temperatur, die negativste Gruppe Y mit dem wasserstoffärmsten Kohlenstoffatom, oder mit dem Kohlenstoffatom, welches schon in directer Verbindung mit einer negativen Gruppe stand, während bei höherer Temperatur die Reaction gerade umschlägt, indem sich die weniger negative Gruppe Z mit dem wasserstoffärmsten Kohlenstoffatom vereinigt.

Hr. Méhay berichtet über eine eigenthümliche Zersetzung, welche die Acetate des Kaliums und Natriums in verdünnter Lösung bei gleichzeitiger Gegenwart von Nitrat und Phosphat erleiden. Nach einiger Zeit entwickelt die Flüssigkeit Stickstoff, indem sie eine alkalische Reaction und eine hellgelbe Farbe annimmt; gleichzeitig bildet sich in der Flüssigkeit eine schleimige Substanz, wahrscheinlich ein fermentartiges Gebilde. Die Gasentwicklung dauert sehr lange an; die Flüssigkeit enthält schliesslich kohlen-saures Alkali in bedeutender Menge. Bei Abwesenheit von Phosphat tritt die Reaction nicht ein, was eben für die Annahme einer Gährung spricht, denn bekanntlich erfordern die Fermente Phosphorsäure zu ihrer Entwicklung.

Aus dem Octoberhefte des *Bulletin de la Société chimique* habe ich folgender Arbeiten zu erwähnen.

Hr. G. Bong veröffentlicht eine Notiz über Ferrocyanverbindungen; er schlägt unter Anderem vor, dass Ferrocyankalium in der Analyse als Reductionsmittel zu gebrauchen, z. B. an der Stelle der arsenigen Säure bei der volumetrischen Chlorbestimmung; oder bei der Bestimmung des Alkaligehaltes von Chloratron zur Zerstörung der unterchlorigen Säure; oder in der Alkali-Acidimetrie, um zuvor gewisse Metalle auszufällen.

Kaliumferricyamid besitzt bekanntlich oxydirende Eigenschaften; nach Versuchen des Hrn. Bong wirken die eigentlichen Metallferricyanide bedeutend energischer und können mit Vortheil bei Oxydationen Verwendung finden.

Die schön rothe Lösung, welche beim Zusammenbringen von Schwefelalkalien mit Nitroprussidnatrium entsteht, giebt mit Zinksalzen einen rosafarbenen Niederschlag, der in der Kälte beständig ist, sich aber bei 100° zersetzt.

Endlich hat Hr. Bong die Einwirkung nascirender Chlorsäure auf gelbes Blutlaugensalz studirt und dabei einen schwarzen, krystallisirten Körper erhalten, der sich mit dunkelvioletter Farbe in Wasser löst, in Alkohol fast unlöslich ist; in fester Form, sowie in Lösung ist er beständig. Mit Metallsalzen liefert er mattgrüne Niederschläge. Salpetersäure führt ihn in Nitroprussidkalium über. Hr. Bong hat die Zusammensetzung dieses Salzes noch nicht vollständig ermittelt; er hält die Formel $\text{Fe}_2\text{Cy}_4\text{K}_4$ für wahrscheinlich.

Hr. H. Lescoeur hat die kreisende Bewegung, die gewisse Salze an der Oberfläche des Wassers zeigen, studirt.

Die HHrn Engel und Vilmain haben die Dichte des Leucins bestimmt und die Zahl 1.293 bei 18° (bezogen auf Wasser derselben Temperatur) gefunden.

397. Specifications von Patenten für Grossbritannien und Irland.

18. J. H. Johnson, London. (La Société Cambon & Cie., Paris.) „Schutzfirnis für Gewebe, Papier u. dergl.“

Datirt 1. Januar 1874.

Das Schutzmittel ist die Lösung einer Metallseife in einem flüssigen Kohlenwasserstoff oder in Schwefelkohlenstoff. Man bereitet die Metallseife durch inniges Verrühren einer wässrigen Lösung von schwefelsaurer Thonerde, oder von Eisen- oder Kupfervitriol, mit einer Lösung von Talg- oder auch Harzseife, und Filtriren.

53. D. C. Knab, Saint-Denis bei Paris. „Reinigung von Speisewasser und Mittel zur Verhütung der Kesselsteinbildung.“

Datirt 5. Januar 1874.

Der im Wasser gelöste Kalk wird durch Zusatz von Aetzkalk niedergeschlagen, und die Flüssigkeit wird dann durch mehrere über einander gelagerte Kufen, deren doppelte, durchlöchernte Böden mit gekrämpfter Wolle gefüllt sind, passiren lassen. Die Wolle in den zwei obersten Kufen muss ziemlich häufig erneuert werden. Um die Bildung von Kesselstein aus dem in Lösung gebliebenen schwefelsauren Kalke zu verhüten, wird dem Kesselwasser eine klare Lösung von Torf in Aetznatron (humussaures Natron) zugesetzt.

62. S. Rawsthorne und J. Hartley, Preston, Engl. „Appretur für Garne und Gespinnste.“

Datirt 6. Januar 1874.

Eine Mischung von 40 Pfd. Sago, 10 Pfd. Weizenmehl, 10 Gallonen Wasser, 1 Pfd. Paraffin, 2 Pfd. Talg, 2 Pfd. Seife, 2 Unzen feine Kreide und $\frac{1}{4}$ Pinte eines

Gemisches von Leinsamen- und Ricinusöl wird unter stetem Umrühren gekocht und das Produkt dann in üblicher Weise in Anwendung gebracht.

87. J. A. Corkran, London. (A. Archbald, Florenz.) „Künstlicher Dünger.“

Datirt 7. Januar 1874.

Sägemehl von Fichtenholz wird mit frischem Blut vermengt und die plastische Masse zu Kuchen geformt und getrocknet.

98. J. A. Miller, Providence, Rhode Island, V. St. (J. R. Brown, New-Haven, Conn., V. St.) „Raffiniren von Talg.“

Datirt 8. Januar 1874.

Der Talg wird, nach dem Ausschmelzen, mit etwa dem vierten Theile seines Gewichtes Wasser, dem 2 bis 2½ pCt. Schwefelsäure zugesetzt worden ist, unter fortwährendem Umrühren bis auf 95° erhitzt. Man lässt absetzen, wobei man nahezu die obige Temperatur beibehält, und zieht den klaren flüssigen Talg in eine tiefer liegende Kufe, in welcher sich eine wässrige Lösung von Alaun befindet; die Lösung beträgt 25 pCt. Talgmenge und enthält ½ bis ¾ Pfd. Alaun auf je einen Centner Talg. Man erhitzt wie vorher und presst atmosphärische Luft durch die heisse Masse. Nach halbstündiger Operation lässt man absetzen, zieht Unreinigkeiten und Wasser durch den Boden ab, erhitzt den Rückstand und leitet wieder Luft hindurch. In diesem letzten Erhitzen steigert man die Temperatur bis auf 110° C. und erhält diesen Wärmegrad 15 bis 20 Minuten lang. Absetzen, Absehen und Formen in Kuchen beschliessen den Process. Das gewonnene Produkt ist weiss, hart und vollkommen geruchlos.

168. H. Deacon, Widnes bei Liverpool. „Chemische Zersetzung mittelst Wasserdampf.“

Datirt 12. Januar 1874.

Unter dieser sehr allgemein gehaltenen Bezeichnung wird die Regeneration der mit Kupfervitriollösung getränkten Ziegelstücke, die im Deacon'schen Chlorgewinnungsprocess zur Anwendung kommen, beschrieben. Eines der Uebelstände in diesem Process ist die theilweise Verflüchtigung der Kupfervitriolschicht von der Oberfläche der Ziegelstücke und die hierdurch eintretende Verminderung der Wirksamkeit der Ziegeln. Patentinhaber schlägt nun vor, Wasserdampf über die Ziegeln, nachdem sie auf etwa 110° C. abgekühlt worden sind, zu leiten; der Dampf durchdringt die poröse Masse, löst das innerhalb derselben abgelagerte Kupfervitriol, und diese Lösung verbreitet sich über die äussere Oberfläche.

179. F. J. Bird, Stroud, Engl. „Beize für Baumwollenwaaren.“

Datirt 13. Januar 1874.

Eine Mischung von 100 Pfd. Galläpfelpulver, 14 Pfd. Stärkemehl, 1½ Pfd. Weinstein, 3 Pfd. Soda, ½ Pfd. Alaun wird mit kochendem Wasser zu einem dünnflüssigen Bade angemacht.

266. B. C. Molloy und D. G. Fitzgerald, London. „Darstellung von Bleiweiss.“

Datirt 21. Januar 1874.

Bleichlorid und kohlensaurer Kalk, beide sehr fein gepulvert, werden in Wasser suspendirt, und das Gemenge wird geschüttelt, bis alles Blei als Carbonat niedergeschlagen ist.

[Anmerkung des Berichterstatters. Die Idee ist nicht neu, sie findet sich bereits in Rowan's Patent vor. Siehe diese Ber. V, 1068.]

302. S. L. Delalot, Paris. „Weissmetall.“

Datirt 28. Januar 1874.

80 Theile Kupfer, 2 Th. Braunstein, 1 Th. Kalkphosphat werden zusammengeschnitten, die flüssige Masse wird von der obenauf schwimmenden Schlacke befreit und derselben setzt man sodann 18 Theile Zink zu.

317. E. F. R. Lucas, Coatham bei Redcar, Engl. „Gewinnung von rohem Anthracen.“

Datirt 24. Januar 1874.

Zwischen 260° und 360° C. destillirendes Theeröl wird durch rothglühende Röhren, die mit Ziegeln gefüllt sind, geleitet und das entstandene dunkle Öl unterwirft man der Destillation; das bei über 360° übergehende Destillat ist rohes Anthracen.

376. J. Richards, Clifton Lodge bei Preston, Engl. „Darstellung von Natronbicarbonat.“

Datirt 29. Januar 1874.

Bei der Gewinnung von Soda mittelst des Ammoniakprocesses entsteht auch Natronbicarbonat, das aber mit Ammonbicarbonat vermischt ist. Patentinhaber schlägt vor, dieses Gemenge mit einer dünnen Aetzammoniaklösung zu behandeln, und das hierdurch gebildete einfach kohlensaure Ammoniak durch Waschen mit Wasser zu entfernen. Drei Theile Aetzammoniak (von welcher Concentration?) in 150 Theilen Wasser soll die rechte Lösung für 1000 Theile der zwei Bicarbonate sein.

422. A. Browne, London. (Berg- und Gusswerk Terre Noire La Voulte et Bessèges, Frankr.) „Eisenlegirungen.“

Datirt 2. Februar 1874.

Mit Bezugnahme auf frühere Patente wird unter Anderem angegeben, dass durch Zusammenschmelzen von

100	Theile	Mokta Eisenerz,
550	-	Manganoxyd (Romanèche),
120	-	Kalk
500	-	Kohle

eine 75 pCt. Mangan enthaltende Legirung erhalten wird.

Ferner wird einer 22 pCt. Silicium haltigen Legirung Erwähnung gethan.

423. W. R. Lake, London. (D. D. Cattanaeh, Providence, Rhode Island, V. St.) „Leinölgummi.“

Datirt 2. Februar 1874.

Gereinigtes Leinöl wird unter dem Einflusse des Sonnenlichts, der Luft und künstlicher Wärme bis auf Gummiconsistenz eingedickt.

495. M. Benson, London. (W. G. Rehbein, H. Roberts und P. E. Brocchus, Baltimore, V. St.) „Schweissen von Kupfer.“

Datirt 7. Februar 1874. P. P.

Die Stücke werden an den zusammenzuschweisenden Stellen gegläht, mit Borax bestreut, zusammengehämmert, auf Weissgluth erhitzt, rasch mit Chlormagnesium oder auch Chlornatrium bestäubt, und endgültig geschweisst.

Einem zweiten Vorschlage zufolge wird auf die glühenden Stellen während des Hämmerns ein Strom von Chlorgas geleitet, und so der atmosphärische Sauerstoff ausgeschlossen.

502. W. Garton, Southampton, Engl. „Behandlung von Malz.“

Datirt 9. Februar 1874.

„Ausgewürstes“ Malz wird mit Schwefelsäure von 1.01 bis 1.02 spec. Gew. einige Stunden lang bei etwa 100° digerirt, die erhaltene saure Flüssigkeit mit Thierkohle geklärt und dann mit Kreide neutralisirt. Man lässt absetzen, decantirt und verwendet den Auszug als Würze.

517. J. B. Orr, Glasgow. „Verbessertes Zinkweiss.“

Datirt 10. Februar 1874.

Rohes Schwefelbarium wird ausgelaugt, die erhaltene Flüssigkeit mit gleichen Aequivalentmengen Chlorzink und Zinksulfat vermengt, der entstandene Niederschlag gesammelt, gepresst, getrocknet, auf einem Herde erhitst und noch heiss in kaltes Wasser geworfen. Diese letztere Behandlung soll eine starke Verdichtung der Masse zur Folge haben. Das gewaschene und fein gemahlene Produkt ist eine Anstrichfarbe von besonderer Reinheit und Weiss.

521. F. Bale, Droitwich, Engl. „Salzgewinnung aus Soole.“

Datirt 10. Februar 1876.

Es wird vorgeschlagen, die in der Glaubersalzdarstellung sich bildende gasförmige Salzsäure behufs Condensation nicht in Wasser, sondern in Salzsoole zu leiten. Die Säure nimmt den Platz des Salzes in der Flüssigkeit, und man erhält so eine wässrige Lösung von Salzsäure und solides Kochsalz.

546. J. T. Duncan, Glasgow (T. Sterry Hunt, Boston, V. St.) „Niederschlagen von Kupfer aus seinen Lösungen.“

Datirt 12. Februar 1874.

Das Metall muss als Chlorid und Sulfat vorhanden sein (wie dies der Fall ist mit den in den Kupfergewinnungsprocessen von Longmaid, Henderson, Hunt und Douglas entstehenden Lösungen); herrscht diese Bedingung nicht vor, so setzt man der zu behandelnden Flüssigkeit Kochsalz und Natronsulfat zu. In solche Flüssigkeiten trägt man Abfälle von verzinnem Eisenblech ein; das Zinn löst sich los und fällt als Hydrat nieder, und das blossgelegte Eisen schlägt das Kupfer aus der Lösung. Bevor die reducirende Wirkung des Eisens beginnt, entfernt man das Zinnoxydhydrat.

595. J. H. Johnson, London. (Professor Kolbe, Leipzig.) „Künstliche Darstellung von Salicylsäure und ihrer Homologen.“

Datirt 17. Februar 1876.

Zwei Wege werden von Professor Kolbe zur Gewinnung der Salicylsäure vorgeschlagen:

1) Carbonsäure wird mit trockenen Aetzkalken oder alkalischen Erden in eisernen Retorten auf etwa 188° C. erhitst, und in die Masse leitet man — nachdem Wasser und der grösste Theil der überschüssigen Carbonsäure abdestillirt ist — trockene Kohlensäure. Gegen das Ende der Operation erhöht man die Temperatur auf über 200° C., und man betrachtet die Reaction als vollendet, wenn die Masse fest geworden ist und höchstens nur noch Spuren von Carbonsäure übergehen.

Der grösste Theil des Produktes sind Salze der Salicylsäure, ausgenommen der Fall, wo Aetkali benutzt worden war, wo man Paraoxybenzoesäuresalze erhält.

2) Man erhitst die Mischung von Carbonsäure und einem Aetzkalk oder einer alkalischen Erde, bis die Masse homogen geworden ist und alles Wasser verloren hat, und erst nachher wird trockene Kohlensäure darüber geleitet.

Man scheidet die Salicylsäure aus den Salzen in üblicher Weise mittelst einer Mineralsäure ab.

Die Homologen obiger zwei Säuren gewinnt man bei Benutzung von Cresol an der Stelle von Carbonsäure.

Verarbeitet man ein Gemisch von Carbol- und Cresolsäure, so werden Mischungen von Salicylsäure (resp. Paraoxybenzoesäure) und ihrer Homologen gewonnen.

652. J. Stenhouse, London. „Reinigung von Zucker.“

Datirt 20. Februar 1874.

Es handelt sich hier um die Entfernung des Kalkes aus Zucker und Zuckersäften, und wird dies durch Zusatz von Oxalsäure oder oxalsauren Alkalien bewerkstelligt. Ueberschuss dieser Säure oder ihrer Salze muss sorgfältigst vermieden werden.

Natürlich kann die Oxalsäure aus ihrem Kalksalze wiedergewonnen werden.

661. E. G. Brewer, London. (E. Diderichsen, Kopenhagen.)
„Künstliche Butter.“

Datirt 21. Februar 1873.

Talg wird, nach Auswaschen in kaltem Wasser und Zerkleinern, in hölzernen Gefäßen mittelst Wasserdampfes eingeschmolzen. Die geschmolzene Fettmasse wird mit etwa 1 pCt. Soda (in etwas Wasser gelöst) versetzt und einige Stunden lang gekocht. Das Zusetzen von Soda und das Kochen werden wiederholt, darauf wäscht man die Masse mit kochendem Wasser aus und presst sie durch Flanell. Die so zubereitete Substanz wird, noch warm, aber nicht wärmer als etwa 60° C., unter Zusatz von etwa 2 pCt. feinem Olivenöl und 3—4 pCt. Sauermilch gebuttert.

691. T. Bright, Liverpool. (R. Bright und J. C. Newberg, Melbourne, Australien.) „Gewinnung von Gold aus seinen Erzen.“

Datirt 24. Februar 1874.

Die Erze werden mit metallischem Antimon erhitzt, bis die sich bildende Legirung hinlänglich goldhaltig geworden, worauf man das edle Metall aus derselben durch Oxydation des Antimons abscheidet.

709. W. Haarmann, Berlin. „Künstliche Darstellung von Vanillin.“

Datirt 25. Februar 1874.

Man löst 10 Theile Coniferin in heissem Wasser und leitet die concentrirte Lösung in dünnem Strahle in eine mäßig warme Mischung von 10 Theilen Kalibichromat, 15 Th. Schwefelsäure und 80 Th. Wasser und erhitzt das Ganze etwa 3 Stunden lang bis auf Siedehitze. Das entstandene Vanillin wird entweder durch Aether ausgezogen oder durch Destilliren im Wasserdampfe isolirt.

761. J. H. Johnson, London. (D. Miles, Boston, V. St.)
„Präservirung von Eiern.“

Datirt 2. März 1874.

Die aus den Schalen genommene Eimasse wird wohl zusammengerührt, in luftverdünntem Kessel bei niedriger Temperatur (um Coagulation zu vermeiden) auf Syrupdicke eingedampft, mit etwas Zucker versetzt und in Büchsen, Flaschen u. dergl. verpackt.

831. W. Hunt, Castleford bei Normanton, Engl. „Darstellung von Glaubersalz.“

Datirt 6. März 1874.

Nicht wesentliche Modification im mechanischen Theile des von Hargreaves & Robinson zuerst angegebenen Verfahrens, — Behandlung von erhitztem Kochsalz mit einem Gemisch von Schwefelgas, Wasserdampf und atmosphärischer Luft.

879. P. M. Parsons, Blackheath bei London. „Raffiniren von Eisen und Stahl.“

Datirt 11. März 1874.

Um die im geschmolzenen Metalle aufgelösten Gase fortzuschaffen, wird selbes in Gefässe gebracht, aus denen man die Luft auspumpen kann. Im Bessemerprocess mag die Luftpumpe mit dem „Converter“ verbunden werden.

911. E. T. Hughes, London. (L. G. G. Daudenart und E. Verbert, Schaerbeek bei Brüssel.) Darstellung von Barium- und Strontiumcarbonat.“

Datirt 18. März 1874.

Die Chloride der genannten alkalischen Erden werden in 1½–15° B. wässrige Lösung gebracht, die Lösung wird mit Magnesiahydrat versetzt und in selbe dann ein Strom von Kohlensäure unter fortwährendem Umrühren eingeleitet. Die Lösung von Chlormagnesium wird vom niedergeschlagenen Barium- oder Strontiumcarbonat durch Decantiren entfernt, eingedampft und durch Wasserdampf bei einer 800° C. nicht übersteigenden Temperatur in Magnesia übergeführt.

Die Chloride von Barium und Strontium können bereitet werden durch:

- 1) Lösen der natürlichen Carbonate in Salzsäure;
- 2) Einwirkung von Salzsäure auf Schwefelbarium und Schwefelstrontium, erhalten mittelst Kohle aus den entsprechenden Sulfaten;
- 3) Kuhlmann's Reaction zwischen Sulfat der alkalischen Erde, Kohle und Manganchlorid.

Die erhaltenen Carbonate werden in üblicher Weise in den kautschukartigen Zustand gebracht und specielle Verwendung des so gewonnenen Aetzbarytes und Aetzstrontians ist die Absehung des in der Schaafwolle enthaltenen Kalis.

1002. A. Smith, London. „Reinigung von Dampfkessel-Speisewasser.“

Datirt 23. März 1874.

Der Kalk wird aus Wässern, welche zum Speisen von Dampfkesseln bestimmt sind, durch Zusatz von kieselaurer Magnesia, Thonerde oder solchem Eisen oder Baryt entfernt. Diese Silicate werden durch Vermengen eines Salzes genannter Basen mit Wasserglas erhalten.

1012. W. H. Chesebrough, London. (R. A. Chesebrough, New-York.) „Neues Produkt aus Petroleum.“

Datirt 28. März 1874.

Das beim Destilliren von Petroleum zurückbleibende rohe Oel von 45–47° B. Stärke, vom Patentinhaber „Vaseline“ genannt, wird in offenen Gefässen bei langsamem Feuer 24 bis 48 Stunden lang erwärmt und sodann durch Knochenkohle filtrirt. Die sich ergebende farb- und geruchlose, halbfeste Substanz mag als Grundmaterial, für Salben, Schmieren und dergl. benutzt werden.

1074. H. A. Dufrené, Paris und London. (J. Pernod, Avignon, Frankr.) „Krapp-Auszug.“

Datirt 27. März 1874.

Pulverisirter Krapp wird mit Lösung von schwefelsaurer Thonerde von 6–7° B. eine kurze Zeit gekocht; auf 1 Gewichtstheil Krapp werden 80 Gewichtstheile Lösung genommen. Die Lösung wird filtrirt und aus dem Filtrat wird das Purpurin durch Schwefelsäure niedergeschlagen. Das gewaschene und zu Brei reducirte Präcipitat ist für den Markt bereit.

1239. M. Ziegler, London. „Lösemischung für Firnisse.“

Datirt 9. April 1874.

Zum Lösen von Copal und anderen Gummiarten wird die folgende, kalt zu gebrauchende Mischung vorgeschlagen:

Schwefelkohlenstoff	1 Theil.
Terpentin	1 -
Benzin	1 -
Holzgeist	2 Theile.

1244. J. Harrison, London. „Eiserzeugungsmaschine.“

Datirt 10. April 1874.

Die durch Lösen von Chlorecalcium, Salpeter, Bittersalz u. s. w. in Wasser sich ergebende Temperaturniedrigung wird in einem eigenthümlich construirten Apparate zur Bereitung von Eis, oder zum Abkühlen von Luft, die ihrerseits zum Kühlen von Würse dient, in Anwendung gebracht.

1267. H.-J. V. Day, Glasgow. (J. Henderson, New-York.) „Raffiniren von Eisen und Stahl.“

Datirt 18. April 1874.

Veränderungen in und Zusätze zu frühern Specificationen, 818/1870, 1051/1870, 554/1873, 2318/1872. Die Raffinationsreagentien sind Fluospath und titanhaltige Eisenerze.

1269. G. Auerbach und T. Gessert, Elberfeld, Deutschl.

„Fabrication von Alizarin und Isopurpurin.“

Datirt 18. April 1874.

Anthracen wird mit rauchender Schwefelsäure bis auf einen hohen Temperaturgrad erhitzt, das sich ergebende Produkt mit Wasser verdünnt, mit Aets- oder kohlen-saurem Alkali neutralisirt, concentrirt durch Eindampfen, und mit Aetzkali auf 150° bis 250° erhitzt. Das so gewonnene Material scheidet auf Zusatz von Säure Alizarin und Isopurpurin ab.

1404. A. Gallico, London. (M. Stella, Turin, Italien.)

„Gewinnung von Kupfer aus seinen Erzen.“

Datirt 22. April 1874.

Das hier beschriebene Verfahren bezieht sich zumal auf die Verarbeitung der gerösteten Kupferpyritrückstände. Das Material wird gepulvert, mit Seewasser befeuchtet, geröstet und mit Seewasser und etwas Schwefelsäure lixivirt. Der Process ist einlangsam, allein man erhält das Kupfer hier in höchst reinem Zustande.

1454. J. David, Paris. „Galenit, ein neuer Bleifarbstoff.“

Datirt 27. April 1874.

Bleiglanz wird, wenn vom Gangmaterial befreit, in Retorten unter Luftzutritt bei niedriger Dunkelrothgluth erhitzt. Man rührt nicht um während der Operation, so dass nur die Oberfläche der in die Retorte gebrachten Charge oxydirt wird. Nach zwanzigstündigem Erhitzen nimmt man die gebackene Masse heraus und pulverisirt sie. Man erhält so ein Gemisch von Schwefelblei und Mennig, das sich für Anstrichzwecke sehr gut eignet.

1465. R. Owen, Bowdn, Engl. „Schwarze Anstrichfarbe.“

Datirt 27. April 1874.

Das in der Darstellung von Ferrocyankali sich ergebende Nebenprodukt, gewöhnlich Thieskohle genannt, wird separirt und gereinigt. Es soll ein gutes, schwarzes Farbmateriale abgeben.

**398. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften
veröffentlichten chemischen Aufsätze.**

I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.
(Bd. 178, Heft 1.)

- Mittheilungen aus Professor Lieben's Laboratorium in Prag:
 Lieben, Adolf. Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers. S. 1.
 Derselbe. Ueber festes Benzoylchlorid. S. 48.
 Derselbe. Notiz über Aethylidenoxychlorid. S. 48.
 Jobst, Jul. und Hesse, O. Ueber die Ditarinde. S. 49.
 Gerlich, Gustav. Ueber Pseudopropyl- und Allylrhodanfr. S. 80.
 Benedikt, Rudolf. Ueber Phloresin, Hämatein und Brasilein. S. 92.
 Wischnegradsky, A. Ueber drei neue Pinakoline. S. 108.
 Sabanejeff, A. Ueber Acetylenderivate. S. 109.

II. Journal für praktische Chemie.
(Bd. 12, Heft 1, 2, 3, 4.)

- Gottlieb, Johann. Ueber die aus Citraconsäure entstehende Trichlorbuttersäure. S. 1.
 Freund, August. Ueber vermeintliches Vorkommen von Trimethylcarbinol unter den Produkten der alkoholischen Gährung und eine vortheilhafte Darstellung dieses Alkohols. S. 25.
 Bibra, Ernst von. Ueber die Schwärzung des Chlorsilbers am Lichte, und über Silberchlorür. S. 39.
 Reichel, F. G. Untersuchungen über die Schwefelverbindungen des Magnesiums und Aluminiums. S. 55.
 Thomsep Julius. Thermochemische Untersuchungen:
 XIX. Ueber Blei und Thallium. S. 85.
 Schaefer, Ed. Ueber die Veränderung der Eigenschaften der Fermente durch Salicylsäure und einige andere antiseptische Mittel. S. 123.
 Meyer, Ernst von und Kolbe, H. Versuche über die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure und anderer aromatischer Säuren. S. 133.
 Kolbe, H. Ueber die chemische Natur der Salicylsäure. S. 151.
 Weiske, H. Verwendung der Salicylsäure beim Titriren. S. 157.
 Ost, H. Einwirkung von Natronhydrat auf Tyrosin. S. 159.
 Prevost, E. W. Vortheilhafte Darstellung des Epichlorhydrins. S. 160.
 Kolbe, H. Abweisung nicht begründeter Urtheile von Halbchemikern über die antiseptischen Eigenschaften der Salicylsäure. S. 161.
 Meyer, Ernst von und Kolbe, H. Ueber die antiseptischen Wirkungen der Salicylsäure und Benzoesäure in Bierwürze und Harn. S. 178.
 Hartmann, O. Ueber die Einwirkung von Natriumamalgam auf Chlordracylsäure. S. 204.
 Groll, A. Ueber Orthoamidophenetol (vorl. Mittheilung). S. 207.

III. Dingler's polytechnisches Journal.
(Bd. 217, Heft 2, 3, 5, 6.)

- Ueber Stahlbronze. S. 122.
 König, G. H. Ueber eine verbesserte Ventilburette. S. 134.
 Wagner, R. Die Salicylsäure in chemisch-technologischer Beziehung. S. 136.
 Hasenclever, R. Fabrikation der Schwefelsäure. (Schluss.) S. 139.
 Viedt, G. H. Ueber schwarze Schreibtinten. (Schluss.) S. 146.
 Javorsky und Priwoznik. Ueber die Gewinnung von Silber aus gusseisernen, beim Mühlbetrieb verwendeten Schmelzriegeln. S. 214.
 Meisner, Chr. Chlorverbindungen im Hohofen. S. 217.
 Aron, J. Orest's Apparat zur schnellen Untersuchung der Rauchgase. S. 220.

- Marx. Ueber den Handel mit Salmiakgeist. S. 228.
 Lehmann, Jul. Ueber die zur Ernährung der Pflanzen geeignetste Form des Stickstoffes. S. 230.
 Bente, F. Ueber die Constitution des Tannen- und Pappelholzes. S. 235.
 Willgerodt, C. Zur Kenntnis des Alizarins und Oxyanthrachinons. S. 296.
 Durchschnittspreise der Wurzeln vom französischen Krapp in den Jahren 1813 bis 1874. S. 239.
 Völcker, A. Ueber die Zusammensetzung der Drainwässer. S. 242.
 Ledebur, A. Die Ausdehnung des erstarrenden Gussisens. S. 244.
 Barral, J. A. und Duval, R. Ueber den Einfluss der Probenahme der Düngemittel auf die Resultate der Analyse derselben. S. 246.
 Bode, F. A. de Hemptinne's neue Methode der Schwefelsäurefabrikation. S. 300.
 Burstyn, M. Zur Bestimmung des Säuregehalts in fetten Oelen. Maassanalytische und aräometrische Methode. S. 314.
 Bischof, C. Neues Feldspathvorkommen im Odenwald, nebst Bestimmung der Schmelzbarkeit und das dafür sich ergebende Gesetz. S. 319.
 Krause, U. Eine neue Darstellungsweise des Thalliums. S. 323.
 Tieftrunk, F. Ueber gasdichten Stoff. S. 324.
 Goppelsröder, F. Bieruntersuchung. S. 328.
 Reymann, S. Bestimmung des Orcins in den Färbeflechten des Handels (Roccella-Arten etc.) auf massanalytischem Wege. S. 329.
 Krause, G. Statistische Notizen über die Industrie von Leopoldshall und Stassfurt. S. 331.
 Viedt, C. H. Nussbaumbeize für helle Hölzer. S. 337.
 Frank, A. Stassfurter Kali-Industrie. S. 338 und 496.
 Piccard, J. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes. S. 400.
 Meyer, E. v. und Kolbo, H. Versuche über die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure und anderer aromatischer Säuren. S. 402.
 Wolff, C. H. Ueber Bestimmung der Schmelztemperatur organischer Körper. S. 411.
 Stierlein, R. Notizen über Erkennung der Farbstoffe, welche zum Färben des Weines benutzt werden. S. 414.
 Fröhling, H. Ueber die Verwendbarkeit des Wasserglases in der Bautechnik. S. 421.
 Leuchtgas aus Fäcalien. S. 426.
 Meidinger, H. Die Fortschritte in der künstlichen Erzeugung von Kälte und Eis. S. 471.
 Jesler, Cb. Kupfergewinnung aus Schwefelkiesen mit geringem Kupfergehalt. S. 473.
 Polain, A. Ueber die Festigkeit der Phosphorbronze und über deren Anwendung in der Industrie. S. 482.
 Thorn, W. Reinigung der Schwefelsäure von Arsen mit unterschwefligsaurem Natron. S. 495.
 Bach, O. Laboratoriums-Apparate. S. 504.
 Dépierre, J. Ueber das Eosin. S. 506.

IV. Archiv der Pharmacie.

(III. Bd., 7. Heft, Juli.)

- Hostmann und Flückiger. Ueber Urnenharz. S. 1.
 Flückiger, F. A. Notiz über Bienenwachs. S. 8.
 Wittstein, G. O. Ueber die quantitative Bestimmung des Abdampfückstandes eines Wassers. S. 9.
 Startling, A. Fällung des Wismuthes durch Eisen. S. 11.
 Hoffmann, Friedr. Ueber die Anwendung des Mikroskops in der Pharmacie und im Drogen-Handel. S. 18.
 Bernbeck, C. Ol. Jecor. asell. ferratum. S. 21.
 Vogt E. Ueber das Auftreten von Morphin im Harn und den Faeces anhaltender Morphiumconsumenten. S. 28.
 Enders, L. Zur Kritik der Pharmakopöe (Fortsetzung). S. 26.
 Buchheim, R. Ueber den wirksamen Bestandtheil des Mutterkorns. S. 32.

- Vandevyvere, E. Beobachtungen über das Verhalten des lufthaltigen Wassers zum metallischen Blei. S. 89.
 Peligot, Eug. Ueber die Krystallisation des Glases. S. 47.
 Karsten, H. Ueber die Theorie des Gährungs-Processes. S. 55.

V. Neues Repertorium für Pharmacie.

(Bd. XXIV, Heft 6.)

- Buchheim, R. Ueber den wirksamen Bestandtheil des Mutterkorns. S. 821.
 Rossbach. Ueber die Wirkungen des Mutterkorns. S. 841.
 Hesse, O. Zur Prüfung des Conchinsulfats. S. 844.
 Derselbe. Zur Prüfung des Chinidinsulfats. S. 846.
 Pettenkofer, M. v. Ueber ein Reagens zur Unterscheidung der freien Kohlen säure im Trinkwasser von der an Basen gebundenen. S. 848.

VI. Bulletin de la société chimique de Paris.

(T. XIV, No. 8, 4, 5.)

- Berthelot. Sur le partage d'un acide entre plusieurs bases dans les dissolutions, p. 102.
 Berthelot. Sur l'union directe du propylène avec les hydracides; expériences de cours. p. 106.
 Berthelot. Sur les acétates d'ammoniaque. p. 107.
 Bouchardat, G. Sur les produits de la distillation sèche du caoutchouc. p. 108.
 Bouchardat, G. Sur la synthèse d'un terpilène ou carbure camphénique. p. 111.
 Bourgoin E. Éthylène chlorobromé; isomérisation de son chlorure avec le bromure d'éthylène perchloré. p. 114.
 Latour et Cazeneuve, P. Nature du principe astringent du bois d'acajou. p. 118.
 Gérard. Action des chlorures à radicaux alcooliques sur les monamines primaires et secondaires. p. 120.
 Néole. Sur deux butylènes isomériques obtenus dans l'action du chlorure de zinc sur l'alcool butylique de fermentation. p. 122.
 Scodosuloff. Sur la localisation de l'arsenic dans les divers tissus des animaux empoisonnés. p. 124.
 Delachanal et Mermet. Dosage du sulfure de carbone dans les sulfocarbonates alcalins industriels. p. 127.
 Schützenberger. Recherches sur la constitution des matières albuminoïdes. p. 145.
 Friedel, C. Sur une combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique. p. 160.
 Theunis. Tableau pour la transformation des densités. p. 169.

VII. Comptes rendus.

(Tome LXXXI, No. 4—12.)

- Renard, A. Action de l'oxygène électrolytique sur la glycérine. p. 188.
 Girard, A. et Morin, H. Étude des pyrites employées, en France, à la fabrication de l'acide sulfurique. p. 190.
 Dujardin-Baumetz et Audigé. Sur les propriétés toxiques des alcools par fermentation. p. 192.
 Zoeller et Grete. Sur l'amyloxanthate de potassium. p. 194.
 Durin. De l'achat des betteraves fondé sur la densité du jus. p. 228.
 Béchamp, J. Des microzymas et de leurs fonctions aux différents âges d'un même être. p. 226.
 Freire, D. Nouveau procédé pour le dosage de l'oxygène libre dans l'urine. p. 229.
 Friedel, C. Sur les combinaisons moléculaires. p. 288.
 Gautier, Arm. Sur la séparation complète de l'arsenic des matières animales et sur son dosage dans les divers tissus. p. 289.

- Bechamp, A. Sur le dosage du glucose dans le vin. Réponse à une réclamation de M. Chancel, concernant la matière d'apparence gommeuse du vin. p. 242.
- Thenard, P. Note sur une matière bleue rencontrée dans une argile. p. 262.
- Troost et Hautefeuille, P. Etude calorimétrique des silicures de fer et de manganées. p. 264.
- Joly, A. Recherches sur les niobates et les tantalates. p. 266.
- Lorin. Faits relatifs à l'étude des alcools polyatomiques proprement dits. Application à un nouveau mode d'obtention de l'acide formique cristallisable. p. 270.
- Andrews. Expériences à hautes pressions sur les gaz. p. 277.
- Lippmann, G. Sur une propriété d'une surface d'eau électrisée. p. 280.
- Gélin, A. Note sur les sulfocarbonates. p. 282.
- Clin. Préparation du camphre monobromé cristallisé. p. 284.
- Bourneville. Sur quelques points de l'action physiologique et thérapeutique du camphre monobromé. p. 284.
- Gautier, Arm. Conduits de l'appareil de Marsh; son application au dosage de l'arsenic contenu dans les matières organiques. p. 286.
- Silva, R.-D. De l'action réductrice de l'acide iodhydrique à basses températures sur les éthers proprement dits et les éthers mixtes. p. 288.
- Grimaux, E. Recherches synthétiques sur le groupe urique. p. 295.
- Vélain, Ch. Analyse des dégagements gazeux de l'île Saint-Paul. p. 322.
- De Luynes, V. et Feil, Ch. Recherches sur le verre trempé. p. 341.
- Mermet, A. De quelques sulfocarbonates métalliques doubles. p. 344.
- Mermet, A. Sur un réactif propre à reconnaître les sulfocarbonates en dissolution. p. 344.
- Kosmann, C. Étude sur les ferments contenus dans les plantes. p. 406.
- De Bostaing adresse la description d'une expérience constatant l'efficacité de la racine de garance pour la conservation des viandes non cuites. p. 406.
- Coquillion, J.-J. Sur la formation du noir d'aniline, obtenu par l'électrolyse de ses sels. p. 408.
- Cloez, S. Note sur la matière grasse de la graine de l'arbre à huile de la Chine. p. 469.
- Husson, O. Sur quelques réactions de l'hémoglobine et de ses dérivés. p. 477.
- Lecoq de Boisbandran. Caractères chimiques et spectroscopiques d'un nouveau métal, le Gallium, découvert dans une blende de la mine de Pierrefitte, vallée d'Argelès (Pyrénées). p. 498.

VIII. Archives des sciences physiques et naturelles.

(Juin.)

- Bequerel. Des forces physico-chimiques et de leur interprétation dans la production des phénomènes naturels. p. 98.
- Sprung, Ad. Sur la viscosité des dissolution salines. p. 112.

IX. Journal of the chemical society.

(Aug. Sept.)

- Griffin, Ch. On a new method of supporting Crucibles in Gasfurnaces. p. 677.
- Deering, W. H. On some Points in the Examination of Water by the Ammonia Method. p. 679.
- Phillips, Arth. On the Structure and Composition of certain Pseudomorphic Crystals having the form of Orthoclase. p. 684.
- Ramsay, Will. On Sodium Ethyl-thiosulphate. p. 687.
- Beckett, G. H. and Wright, C. Alder. On the Action of the Organic Acids and their anhydrides on the Natural Alkaloids. Part IV. Action of Polysablic Acids on Morphine and Codeine. p. 689.
- Beckett, G. H. and Wright, C. Alder. Notes on the Sulphates of Narceine and other Narceine derivatives. p. 699.

- Stenhouse, John and Groves, Charles E. Action of Chlorine on Pyrogallol. p. 704.
- Appendix. Crystallographic Properties of Mairogallol. By W. J. Lewis. p. 711.
- Kopfer, Ferd. The action of Dilute Mineral Acids on Bleaching Powder. p. 718.
- Thomas, J. W. On the Gases enclosed in Coals from the South Wales Basin, and the Gases evolved by Blowers and by boring into the Coal itself. p. 798.
- Gladstone and Triebe. Decomposition of Water by the joint Action of Aluminium and of Aluminium Iodide, Bromide, or Chloride, including instances of Reserve Action. p. 822.
- Aoworth. On the Action of Nitric Acid upon Copper, Mercury, &c., especially in presence of Metallic Nitrates. p. 828.
- Pattison-Muir. On Nitrosyl Bromide, and on Sulphur Bromide. p. 844.
- Williamson. On some Metallic Derivatives of Coumarin. p. 850.
- Coleman. The effects of Pressure and Cold on the Gaseous Products of the Distillation of Carbonaceous Shales. p. 856

X. Gazzetta chimica italiana.

(Fasc. VI.)

- Pisati, G. Difesa dell' antica teoria dell' induzione elettrostatica p. 298.
- Silvestri, O. La scombinazione chimica (dissociazione) applicata alla interpretazione di alcuni fenomeni vulcanici; sintesi ed analisi di un nuovo minerale dell' Etna, e di origine comune nei vulcani. p. 301.
- Pesci, L. Del perossido di ferro generatore di acido azotico, e dell' origine del nitro in alcune esperienze di Cloëz. p. 307.
- Bettelli, C. L'oleandrina e la così detta pseudocoumarina. p. 310.
- Mercadante, M. L'albumina che concorre alla solubilità del fosfato tricalcico nel sangue. p. 311.
- Cossa, A. Sulla presenza della leucina nelle vecchie. p. 314.

XI. The American Chemist.

(Vol. V, No. 12; Vol. VI, No. 1, 2.)

- Egleston. Analysis of Rocks. p. 435.
- Bartley. Estimation of Antimony. p. 436.
- Alvargonzalez. Determination of Total Carbon in Cast-Iron. p. 437.
- Cassamajor. Implements for Filtration. p. 438.
- Chrustschoff, K. v. The Iron Ores of Cerro del Mercado, near Durango, Mexico. p. 412.
- Cabot. Decomposition of Common Salt by Steam. p. 443.
- Carrington Bolton. Metropolitan Gas Supply. p. 444.
- Dragendorff. Estimation of Caffein in Tea. p. 445.
- Violette, Ch. On the Distribution of Sugar and Mineral Constituents in the Beet Root. p. 447.
- Fahlberg, C. A New Method for the Volumetric Determination of Zinc. p. 447.
- Jagielski, A. The Various Preparations of Koumiss, and their Use in Medicine. p. 448.
- Ripley Nichols, Wm. Report on the Waters of the Flax Pond and its Tributaries, the proposed Supply for the City of Chelsea, Mass. p. 451.
- Chinese Lacquer. p. 453.
- Lunge. Notes on the Theoretical Views of the Constitution of Bleaching Powder.
- Le Neve Foster. The Manufacture of Boracic Acid in Tuscany. p. 455.

(Vol. VI.)

- Moore, Gideon. E. On Chalcophanite. A New Mineral Species. p. 1.
- Waller, Elwyn. Disinfectants and Disinfection. p. 2.
- Toussaint, F. Solubility of Salicylic Acid. p. 11.
- Thompson, C. O. Gas from Gasoline. p. 11.
- Witz, M. G. On the Volumetric Estimation of the Acetates and Acetic Acid in the presence of Mineral Acids. p. 12,

- Jacquemin, E. Analytical and Toxicological Investigation of Carbolic Acid. p. 14.
- Snelus. On the Manufacture and Use of Spiegeleisen. p. 18.
- Stoddart, W. A Modification of Liebig's Volumetric Process for the Estimation of Phosphoric Acid. p. 20.
- Bailey Denton, J. On the Disposal of the Sewage of Towns, Villages, Institutions, and Country Mansions. p. 21.
- Handfield Morton, E. The Condition in which Silicon exists in Pig Iron. p. 23.
- Stoddart, W. Notes on a New Lactometer p. 24.
- Letheby, H. London Water Supply. p. 25.
- Waleni, W. H. Gramme's Magneto-Electric Machine. p. 27.
- Stevenson Macadam. On the Composition of Countrymilk. p. 30.
- Prescot. Contributions from the Chemical Laboratory of the University of Michigan.
- I. Vaughan, C. Qualitative Separation of Arsenic from Antimony, Tin, Copper, Bismuth, and Mercury, by Treatment of their Sulphides with strong Nitric Acid. p. 41.
- II. Lawrence Leist, L. Six Experiments in the Preparation of Potassium Ferricyanide. p. 42.
- III. Tremain. Examination of ten Samples of Sugar and ten of Syrup, as found in the market. p. 43.
- IV. Dickinson, Otis. B. Examination of Mineral Acids of Commerce, viz, five samples each of „commercial“ and „chemically pure“ Sulphuric, Nitric. p. 43.
- V. Coad. Analyses of the Bismuth Subnitrate and Subcarbonate of Pharmacy, both as prepared and as found in the market, and of current Metallic Bismuth. p. 44.
- VI. Coad. Examination of four samples of Milk as sold from wagons by different dealers in Ann Arbor, Mich., in May. p. 45.
- Morrell, T. T. Note on the Estimation of Manganese in Spiegeleisen. p. 45.
- Craig, B. F. Separation of Acetic Acid. p. 45.
- Waldstein, Martin. An Apparatus for the Determination of the Meltig Point. p. 46.
- Endemann. Salicylic Acid. p. 46.
- Hallock, Edward, J. Action of Saline Solutions on Tin. p. 52.
- Letheby, H. The Metropolitan Gas Supply. p. 52.
- Rosenstiehl, A. Researches on the Role which the different coloring matters of Madder play in Dyeing. p. 53.
- Gautier, F. Note on the Processes of Manufacturing Phosphorus Steels. p. 56.
- List, Dr. On the New Process for the Manufacture of Soda by means of Ammonia p. 57.
- Nobel, Alfred. On Modern Blasting Agents. p. 60.

399. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. J. Liebig's Annalen der Chemie.

Bd. 178, Heft 2 u. 3.

- Precht H. und Kraut, K. Ueber die Dissociation wasserhaltiger Salze. S. 129.
- Pawolleck, Dr. B. Substitutionsproducte der Citronensäure und ein Versuch zur Synthese der letzteren. S. 150.
- Schiff, Hugo. Synthese geschwefelter Gerbsäuren. S. 171.

- Sipőcs, L. Ueber den Lievrit. 195.
 Menschutkin, N. Ueber Dimethylparabansture und Succidcyanäther. S. 201.
 Ueber amidartige Derivate des Hydroxylamins:
 6. Rostowski, Dr. E. Ueber Zimmthydroxamsäure und Dizimmthydroxamsäure. S. 218.
 7. Steiner, Dr. A. Ueber die isomeren Tribenzhydroxylamine. S. 225.
 Hesse, O. Ueber Opianin. 241.
 Derselbe. Ueber Chiniolin und Cinchonin. S. 244.
 Chittenden, N. H. Ueber Glycogen und Glycocol in dem Muskelgewebe des Pecten irradians. S. 268.
 Remsen, Ira. Untersuchungen über die Pearsulfobenzoesäure. S. 275.
 Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Halle:
 75. Heintz, W. Ueber das Triacetonamin und einige seiner Salze. S. 306.
 76. Derselbe. Ueber eine vierte Acetonbasis, das Isotriacetonamin. S. 326.
 77. Derselbe. Ueber den Diacetonalkohol. S. 342.
 Bender, C. Das Gas der Aepfel. S. 358.
 Derselbe. Das Gas der Hülsen von Colutea arborescens L. (Blasenstrauch). S. 361.
 Frerichs, F. Ueber eine verbesserte Waage mit Balken aus Aluminium. S. 365.
 Forst, Dr. Carl. Ueber die Darstellung von Stilben und die dabei auftretenden Nebenproducte. S. 370.
 Arsberger, Professor. Luftdämpfung für analytische Waagen. S. 383.

II. Archiv der Pharmacie.

(Aug., Sept.)

- Schaer, Ed. Bemerkungen zu der Salzsäure-Reaction bei der Prüfung des Arrow-Root. S. 97.
 Flückiger, F. A. Notiz über die Löslichkeit des Bittermandelöles in Wasser. S. 108.
 Osse, Otto. Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute in Dorpat. S. 104.
 Gerlich, G. Ueber Rhodanallyl und künstliches Senföl. S. 124.
 Weppen, Herm. Zur Bildung des Kermes. S. 130.
 Calmberg, K. Aetzstifte von Kupfervitriol. S. 133.
 Bender, R. Die Mineralquelle zu Biresborn. S. 134.
 Hartzen, Dr. F. A. Mittheilungen. S. 136.
 Müller, Dr. H. Ueber Kindermehl. S. 137.
 Biltz, E. Ueber die van Melckebeke'sche Prüfung des Jodkalliums auf Gehalt an Bromkalium. S. 144.
 Leyder, J. u. Piro, J. Das Fleisch des Ochsen und das Fleisch des Pferdes. Untersuchungen über ihre Zusammensetzung, ihren Nahrungswerth und ihren Handelspreis. S. 150.
 Fleischer, Dr. E. Ueber das Verhalten schwerlöslicher Bleisalze zu essigsaurem Ammoniak etc. S. 198.
 Husemann, Prof. Dr. A. Die arsenhaltigen Eisen-Natronäuerlinge im Sinestra-thal des gnabündnerischen Unterengadins. S. 204.
 Wittstein, G. O. Pharmakognotisch-anatomische, chemische und medicinische Untersuchung der Coto-Rinde. S. 213.
 Hars, Prof. Dr. C. Zur Anatomie der Coto-Rinde. S. 214.
 Wittstein, G. O. Chemische Untersuchung der Coto-Rinde. S. 219.
 Gietl, v. Prof. Dr. Versuche über die medicinische Wirksamkeit der Coto-Rinde etc. S. 221.
 Enders, Dr. Zur Kritik der Pharmakopöe. (Fortsetzung)
 Husemann, Prof. Th. Ueber zwei neue giftige Substanzen. S. 258.
 Vulpius, Dr. G. Ueber die Alchemisten. S. 248.

III. Neues Repertorium für Pharmacie.

Bd. XXIV, Heft 7.

- Brigel. Chemische Untersuchung von Brunnen, Fluss- und Quellwasser. S. 395.
 Schober, J. B. Ueber das Wasser des Utz'schen Mineralbades bei Amberg. S. 402.

- Siegfried. Ueber Hopfen-Surrogate. S. 419.
 Becker, P. Ueber Santoninvergiftung und deren Therapie. S. 417.
 Paster. Neue Beobachtungen über die Natur der Alkoholgährungen. S. 420
 Brefeld. Ueber die Alkoholgährung. S. 427.

IV. Monatsberichte der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

(Mai 1876.)

- Siemens, W. Ueber den Einfluss der Beleuchtung auf die Leitungsfähigkeit des krystallinischen Selen. S. 280.

V. Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Wien.

(Bd. LXXI, 1876. Jan., Febr., März, April.)

- Puschl, Ueber die Volumveränderung des Kautschuks durch Wärme. S. 95.
 Pfaundler. Ueber die beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser auftretenden Wärmen und Temperaturen im Zusammenhang mit den Molecularwärmen und Siedepunkten der dabei entstandenen Hydrate. (Mit 1 Tafel.) S. 155.
 Gottlieb. Ueber die aus Citraconsäure entstehende Trichlorbuttersäure. S. 218.
 Morawski. Zur Kenntniss der Oxycitraconsäure und anderer Abkömmlinge der Brenzcitronensäuren. S. 243.
 Buchner. Analyse der Morisquelle in Sauerbrunn bei Rohitsch in Südtirol. S. 309.
 Freund. Ueber vermeintliches Vorkommen von Trimethylcarbinol unter den Producten der alkoholischen Gährung, und eine vortheilhafte Darstellungsweise dieses Alkohols. S. 338.
 Pfaundler u. Schnegg. Ueber die Erstarrungstemperaturen der Schwefelsäurehydrate und die Zusammensetzung der ausgeschiedenen Krystallmassen nebst Erörterung der erhaltenen Resultate. S. 351.
 Zeidler. Ueber Anthracen und sein Verhalten gegen Jod und Quecksilberoxyd. S. 427.
 Zulkowsky u. König. Ueber den Character einiger ungeformter Fermente. S. 458.
 Hlasiwets u. Habermann. Ueber das Arbutin. S. 481.
 Pfaundler. Ueber Kältemischungen im Allgemeinen und speciell über jene aus Schnee und Schwefelsäure. (Mit 1 Tafel.) S. 509.
 Techermak. Die Bildung der Meteoriten und der Vulcanismus. S. 661.

VI. Sitzungsberichte der Kgl. Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München.

(1876, Heft II.)

- Kobell, v. Ueber die Aetzfiguren des Apatits und Gypses von H. Baumhauer. S. 169.
 Kobell, v. Ueber merkwürdige Queckalbererze aus Mexiko von F. Sandberger. S. 202.
 Voit. Ueber die Eiweisszersetzung im Thierkörper bei Transfusion von Blut und Eiweisslösungen von J. Forster. S. 206.

VII. Bulletin de la société chimique de Paris.

(T. XXIV, No. 6, 7.)

- Friedel, C. Sur une combinaison d'oxyde de methyle et d'acide chlorhydrique, p. 241.
 Gautier, Arm. Sur la recherche et le dosage de l'arsenic contenu dans les matières animales. p. 250.
 Bong, Gaston. Sur les prussiates. p. 264.
 Lescoeur, H. Sur le mouvement gyrateur que présentent certains sels a la surface de l'eau. p. 270.
 Engel, E. Dérivés métalliques de la cyanamide et de la dicyanodiamide. p. 272.
 Engel et Vilmain. Sur la densité de la leucine. p. 279

VIII. Comptes rendus.

(No 13, 14, 15.)

- Le Bon, G. Transformation du sang en poudre soluble; propriétés chimiques, physiques et alimentaires de cette poudre. p. 526.
- Hugo, L. adresse quelques observations relatives au nom de Gallium, donné par Lecoq de Boisbaudran au métal qu'il a découvert. p. 530.
- Meusel. De la putréfaction produite par les bactéries, en présence des nitrates alcalins. p. 533.
- Mathieu, L. et Urbain, V. Remarques concernant une Note de F. Glénard, sur la coagulation spontanée du sang en dehors de l'organisme. p. 535.
- Champion et Pellet, H. Quantités d'azote et d'ammoniaque contenues dans les betteraves. p. 537.
- Maumené, E. J. Quantités de chaleur différentes, produites par le mélange de l'huile d'olive avec l'acide sulfurique concentré, suivant que l'ébullition de l'acide est plus ou moins récente. p. 575.
- Tissandier, G. Sur l'existence de corpuscules ferrugineux et magnétiques dans les poussières atmosphériques. p. 577.
- Petit, A. Adresse une Note relative à la transformation de l'amidon par la diastase et à la production d'une nouvelle matière sucrée. p. 589.
- Audouynaud. Recherches sur l'ammoniaque contenue dans les eaux marines et dans celles des marais salants du voisinage de Montpellier. p. 619.
- Durin. De l'analyse commerciale des sucres, et de l'influence des sels et du glucose sur la cristallisation du sucre. p. 621.
- Dufet, H. Sur la conductibilité électrique de la pyrite. p. 628.
- Rabuteau. Sur les effets toxiques des alcools de la série $C^m H^{2m+2} O$. p. 631.
- Domeyko. Note sur les minéraux tellurés récemment découverts au Chili. p. 632.
- Meunier, Stan. Perforation d'un grès quartzueux par des racines d'arbres. p. 634.

IX. Archives néerlandaises.

(Tome X, livr. 1, 2, 3.)

- Heynsius, Sur les combinaisons albumineuses du sérum du sang et du blanc de l'oeuf de poule. p. 4.
- Heynsius, A. Sur la détermination quantitative de l'albumine dans les liquides animaux. p. 47.
- Pekelharing, C. A. Sur le dosage de l'urée dans le sang et les tissus. p. 56.
- Roorda Smit, J. A. La réaction du chlorure de soufre sur l'aniline. p. 181.
- Oudemans, Jr. A. C. Sur le pouvoir rotatoire spécifique des principaux alcaloïdes du quinquina à l'état libre et à l'état combiné. p. 193.
- Hoff, van't J. H. Matériaux pour la connaissance des acides cyanacétique et malonique. p. 274.

X. Maandblad voor Natuurwetenschappen.

(6. Jrg. No. 1.)

- Dupont und Hoogewerff, S. Onderzoekingen over voedingsstoffen van Bacteriën, in verband met de scheikundige samenstelling dier stoffen.

XI. Journal of the Chemical Society.

(October.)

- Warrington, R. Notes on the chemistry of Tartaric and Citric acid. p. 926.

XII. American Chemist.

(Vol. VI, No. 3.)

- Frank Wigglesworth Clarke. Chemistry of Three Dimensions. p. 81.
- Prescott, Albert, B. Comparative Determinations of the Solubilities of Alkaloids in Crystalline, Amorphous, and Nascent Conditions, water-washed solvents being used. p. 84.

- Merrick, J. M. Analysis of California Wines. p. 85.
 Langley, John, W. On Carbon Determinations in Iron and Steel. p. 87.
 Loughlin, J. Eneu. Carbolate of Lime as a Disinfectant. p. 89.
 Loughlin, J. Eneu. Preparation of Sulphate of Nickel and Ammonium. p. 90.
 Loughlin, J. Eneu. Preparation of Chloride of Nickel and Ammonium. p. 90.
 Mendenhall, T. C. An Improvement in Bunsen's method for Specific Gravity of Gases. p. 91.
 Mitchell, H. W. Note upon Haematoxyline. p. 91.
 Wurtz, Henry. The Eames System of Furnace Working by Petroleum. p. 98.
 Stevens, Thad. M. Rapid and Automatic Filtration. p. 102.
 Twenty-fourth Meeting of the American Association for the Advancement of Science, commencing Wednesday, August 11, 1876, at Detroit, Michigan. p. 103.
 Determination of Mixed Oils. p. 107.
 Parry, John. The Absorption of Hydrogen by Gray Pig Iron; also, on the probable Absorption of Zinc, Cobalt, Cadmium, Bismuth, and Magnesium by Gray Pig Iron heated in vacuo in vapors of the same. p. 107

XIII. Dingler's polytechnisches Journal.

(Bd. 280, Heft 1.)

- Muencke, Rob. Ueber Gasbehälter für chemische Laboratorien. S. 40.
 Frese, F. Beschreibung einer trockenen Gasuhr. S. 44.
 Meidinger, Heinrich. Die Fortschritte in der künstlichen Erzeugung von Kälte und Eis (Fortsetzung.) S. 49.
 Schwarz, H. Mittheilungen aus dem chemisch-technologischen Laboratorium der technischen Hochschule in Graz. S. 58.
 Darstellung von Phosphorkupfer 58. Neue Art Filtrirgestelle. M. A. 60.
 Verwendung des sogen. Chlorleims 60. Copiren von Maschinen- und sonstigen Zeichnungen 61.
 Frank, A. Stassfurter Kali-Industrie. (Schluss.) S. 62.
 Wagner, August. Ueber den Einfluss verschiedener Lösungen auf das Rosten des Eisens. S. 70.
 Meyer, W. Analysen des Trinkwassers von Mechnich am Bleiberg. S. 79.

XIV. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer. Jahrgang 1875.

(No. 81 — 84.)

- Kraft, M. Ein Wort für das physische Wohl des bergmännischen Arbeiterstandes.
 Mezger. Neuer Luftcompressor.
 West. Behandlung der silberhaltigen Blende.
 Kácóczy. Verminderung des Quecksilberabganges bei der Quiekmühlen-Manipulation.
 Boussingault. Ueber die Grenze der Köhlung des Eisens.
 Wilcke. Trockenofen für zu Briquettes zu verarbeitende Braunkohlen.
 Leithner, v. Behandlung blendiger Silbergeschicke.
 Krause. Mittheilungen über das Kali- und Steinsalz-Bergwerk Neu-Stassfurt.
 Wilcke. Fabrikation der Nasspressteine und ihr Heizwerth.
 Notizen: Wyss und Suder's hydraulischer Motor. Steinkohlenförderung im Saarbecken. Deutsche Salzproduktion. Reiche Eisenerzlager bei Bodo in Norwegen. Grass, über Phosphorbronze. Clary, Bestimmung der Härte und Güte des Stahls. Scherer †. Clary, Ferromangan beim Bessemern. Hotop, über Brennmaterialverbrauch. Prime, Brauneisenstein in Great Valley. Merget, über die grosse Flüchtigkeit des Quecksilbers. Genauigkeit der Goldprobe. Ehrenwerth, v., Darstellung von Eisen und Stahl direct aus Erzen. St. Gotthardtunnel. Alte Goldminen in Columbia. Lang, Erfahrungen in der directen Eisenerzverhüttung. Lurmann, zur Geschichte der Hohöfen ohne Rauchgemäuer. Laadau's Sicherheitslampe. Lagermetall Dysoit. Turner, amerikanische Verbesserungen am Bessemerecouverter. Hermann, über Gas-

öfen. Neues Kohlenflöz in Pensylvanien. Kurzer Ueberblick über die Geologie Schwedens. Preussische Produktion. Kohlegewinnung in Pensylvanien. Beleuchtung der Bergwerke mit Gas. Petroleumquellen in Edmissen in Hannover.

Referate: Berggeist.

Besprechungen: Neve Foster, Report on the Metalliferous Mines of Cornwall etc. Monroe, H., the Gold-Fields of Jesso.

(No. 86 — 88.)

Finken. Die geologisch bestimmten Kohlenvorkommen excl. der Steinkohlenformation nach dem relativen Alter zusammengestellt.

Mattey. Ueber das maschinelle Bohren auf den Gruben von Ronchamp.

Derselbe. Bergwerksproduktion Deutschlands.

Heurteau. Goldreinigungsprozess mittelst Chlors in den Mäusen von Sydney und Melbourne.

Wilcke. Beschreibung einer Vorrichtung bei der Haspel; Förderung zum Selbstaustreten der Kurbel.

Warhop's Gesteinsbohrmaschine.

Derselbe. Produktion des Preussischen Staates.

Derselbe. Ueber Dampfkesselanlagen.

Hering's Schachtofenconstruction.

Sandberg. Gewinn und Verarbeitung der Eisensteine in Schweden.

Notizen: Programm für die Festlichkeiten in Pribram wegen des auf 1000 Meter Tiefe gebrachten Adalbertschachtes. Wöhlert's Jubiläum. Loiseau, electrolytische Metallbestimmung mittelst Clamond's thermoelektrischer Batterie. Torfmaschinen auf der Wiener Weltausstellung. Bell, die Siderometallurgie der Vereinigten Staaten. Weinlig, Versuche über die Qualität verschiedener Bleche. Daalen, Reise Mittheilungen aus England. Piedboenf, Pernot's Puddelofen zu Ougré. Daalen, Comprimiren des flüssigen Stahls. Schmits, Rost-Nessel's Projekt der Roheisenproduktion mit Steinkohlen. Ullrich, australische Goldprobe. Stern, Gewichte aus Bergkrystall. Knoblauch's Löhrohrgebläse. Stamm, Verwendung der Braunkohlen durch Darren. Verwerthung der Braunkohlenlosche. Neve Foster, über Andrewsitz und über Gangbildung. Ehrenwerth, v., Erzeugung von gegossenem Puddelstahl und Puddelisen. Javorsky und Priwoznik, Silbergewinnung aus gusseisernen, bei Mäusenbetriebe verwendeten Schmelztiegeln. Broy's Masse zur Umhüllung von Dampföhren. Ertrag der Silberminen in Nevada. Kitt zum Verstopfen von Löchern in Metallgegenständen. Marcintosh, Bestellung harter künstlicher Edelsteine. Windakiewicz, Verhältnis des Petroleums zur Landwirtschaft. Massanalytische Bestimmung des Zinks mit Eisenkaliumcyantr. Gebläse von Dick und Stevenson. Schwarzmänn's Erzwalzmühlen. Boussingault, Untersuchungen über Umwandlung von Stabeisen in Stahl. Cousin's Fangvorrichtung. Hupfeld, technische Neuerungen bei der Eisen- und Stahldarstellung im J. 1874. Ueber Cupoloöfen. Cement für chemische Apparate. Geschwindigkeitsmesser von Jacobs. Steinbohrmaschinen mit Handbetrieb. Tunnel am Hudson River. Cement für Petroleumcystemen.

Referate: Oestr. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen.

Besprechungen: Hoyer, Lehrb. der mechanischen Technologie. Studnitz, v., die gesetzliche Regelung des Feingehaltes von Gold- und Silberwaaren.

(No. 89—42.)

Mattey. Die maschinelle Bohrarbeit in den Gruben von Ronchamp.

Derselbe. Schlackenwolle.

Derselbe. Resultate der Gesteinsbohrmaschinen.

Carson. Schmelzoperationen der Tecoma-Gruben und Schmelzkompanie von Utah und Nevada.

Uchatiusstahldarstellung zu Wizmanshytte in Schweden.

Laubmann. Bayrische Eisenindustrie.

- Leubmann. Eisenwerk Kurimo in Finland.
 Thum. Bemerkungen über Zinkindustrie.
 Wolters. Practische Bemerkungen über das Puddeln.
 Derselbe. Der Adalbertschacht von 1000 Meter Tiefe in Pribram.
 Notizen: Puddeln mit natürlichem Gas in Nordamerika. Hupfeld, Verbesserungen in der Darstellung von Schmiedeeisen und Stahl im J. 1874. Siemens, bläserne Futter für Schmelzöfen. Smith's Bleierzbläser und Schmelzöfen auf den Swansonschmelzwerken zu Chicago. Snelus, Darstellung und Anwendung des Spiegeleisens. Orsat's Apparat zur Untersuchung von Rauchgasen. Waltenhofen, v., vereinfachtes Verfahren, die Härte von Stahlsorten auf elektromagnetischem Wege zu vergleichen. Siemens's Kupferstahldraht zu Telegraphenleitung.
 Referate: Hauer's v. Oester. Berg- und Hüttenm. Jahrbuch. Oester. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen.
 Besprechungen: Die Einrichtungen zum Besten der Arbeiter auf den Bergwerken Preussens. Landauer, Löthrohranalyse. Kerl, Repertorium der techn. Literatur pro 1869—1878, Heft 1; dess. Jahrgang 1874 Kürzel, über Bronselegirungen. Abstracts of papers in foreign transactions, London 1875. Der Silber- und Bleibergbau zu Pribram. Mothe's illustriertes Baulexicon. Dürre, der Drehofen von Pernot. Bischof, die Steinsalzwerke bei Stassfurt.

Berichtigungen:

- No. 9. Seite 692, Zeile 11 v. o. ist der Absatz: „die wässrige... 20.80 pCt. S.“ mit dem Satz Zeile 19 v. o. „beim Erhitzen...“ zu vertauschen.
 - - 692, - 8 v. u. lies: „154½“ statt „154¼“.
 No. 14. - 1011, - 17 v. u. lies: „Schüller“ statt „Schüller“.
 - - 1018, - 10 v. o. lies: „den Hals“ statt „das Holz“.
 - - 1014: die Ausflussöffnung von Fig. 2 soll nach unten gerichtet sein.
 - - 1197, Zeile 15 v. u. lies: „Unschuldigsten“ statt „Unschädlichsten“.
 No. 15. - 1287, - 19 v. o. lies: „jener“ statt „zweiter“.
 - - 1289, - 25 v. o. lies: „braun gefärbte“ statt „braune, gefärbte“.
 - - 1289, - 81 v. o. lies: „trockene“ statt „starke“.
 - 1240, - 18 v. o. lies: „complicirtere“ statt „complicirten“.

Nächste Sitzung: Montag, 8. November.

10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

Sitzung vom 8. November 1875.

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

Nach Genehmigung des Protokolls wurden gewählt:

- 1) als einheimisches Mitglied:
Hr. de Clerq, Universitätslaboratorium;
- 2) als auswärtige Mitglieder die Herren:
Dr. Richard Baur, Professor der Ottomanischen Militärschule in Constantinopel,
Eduard Benzinger, Polytechnikum
Georg Dietrich, Waldbornstrasse 25
Carl Hensgen, Spitalstrasse 25
Richard Schultz, Spitalstrasse 25
Otto Schuhmann, Spitalstrasse 25
K. Mertens, } Leiden,
J. C. L. Sicherer, }
Dr. J. J. Couvée in Deventer, Holland,
Thorwald Schmidt, Chemiske Fabrikker in Aalborg,
Dänemark,
Emil Gessner, Universitätslaboratorium, Zürich.

in
Carlsruhe,

Der Präsident theilt mit, dass er der Güte Hrn. Wöhler's einen Aufsatz verdanke, welcher unter dem Titel: „Eine Lebensskizze“, eine Fülle der interessantesten Erinnerungen aus dem Jugendleben unseres gefeierten Ehrenmitgliedes enthalte. Hr. Wöhler habe ihn ermächtigt, denselben der Gesellschaft vorzulesen, sei aber leider nicht zu bestimmen gewesen, den Abdruck derselben in den Berichten, im Anschluss an die „Jugenderinnerungen“ zu gestatten. Die Versammlung beschliesst, dass der Aufsatz vor dem Vortrage der wissenschaftlichen Mittheilungen verlesen werde.

Die Lebensskizze schildert in anschaulicher Weise Wöhler's erste Jugendjahre, seine Erziehung auf dem Gymnasium zu Frankfurt a. M., seinen kurzen Aufenthalt auf der Universität Marburg, seine späteren Studien in Heidelberg unter Leitung von L. Gmelin und Anregung von Tiedemann, Chelius und Nägele, seine erste Begegnung mit Liebig und das aus dieser Begegnung entsprossene lebenslange Freundschaftsbündniss mit demselben, seinen Aufenthalt in Berlin als Lehrer an der Gewerbeschule, die dort angeknüpften Beziehungen zu A. v. Humboldt, L. v. Buch, Weiss, Seebeck,

Link, Rudolphi, Lichtenstein, F. Hofmann, Ehrenberg, Poggendorff, Mitscherlich und besonders zu Heinrich und Gustav Rose und zu Gustav Magnus, seine Uebersiedelung nach Cassel, seine dortige Anstellung an der polytechnischen Schule, bis zu seiner Berufung nach Göttingen im Jahre 1836.

Die Versammlung folgt diesen Schilderungen mit gespanntester Aufmerksamkeit und beauftragt den Präsidenten, Hr. Wöhler den aufrichtigen Dank der Gesellschaft für die Mittheilung der „Lebensskizze“ anzusprechen.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

- Amlicher Bericht über die Wiener Weltausstellung. III. Gruppe: A. W. Hofmann, Chemische Industrie, 2te Lieferung. Braunschweig, Vieweg, 1875. (Von der Verlagbuchhandlung.)
 L. A. Buchner: Ueber die Beziehungen der Chemie zur Rechtspflege. Festrede, gehalten in der öffentlichen Sitzung der Kgl. Bayr. Akademie der Wissenschaften. München 1875. (Vom Verf.)
 La Chimica al XII. Congresso degli Scienziati italiani, riunitosi a Palermo. (Von Hr. Prof. Paternó.)
 Der Naturforscher. October.
 Polytechnisches Notizblatt, No. 21, 22.

Als Austausch:

- Chemisches Centralblatt. No. 42—44.
 Deutsche Industriezeitung. No. 48, 44.
 Neues Repertorium für Pharmacie. Bd. XXIV, Heft 8 u. 9.
 Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 18.
 Verhandlungen der Schweizerischen naturforschenden Gesellschaft. Chur. Jahresbericht 1878/74.
 Centralblatt für Agriculturchemie. November.
Moniteur scientifique Quenouille. November.
Revue scientifique. No. 18, 19.
 Journal der Russischen chemischen Gesellschaft No. 7.

Durch Kauf:

- Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 218, Heft 2.
Comptes rendus. No. 16, 17.

Mittheilungen.

400 M. Traube: Ueber das Verhalten der Alkoholhefe in sauerstoffgasfreien Medien.

(Eingegangen am 27. October.)

Nachtrag.

Hr. Brefeld hat sich unter dem Titel „über einige Reagentien auf freien Sauerstoff u. s. w.“ (d. Ber. VIII, S. 421) hauptsächlich in Angriffen gegen mich ergangen, die ich, durch verschiedene Umstände behindert, erst jetzt beantworte.

Zunächst sei es mir gestattet, zu bemerken, dass man die wissenschaftliche Literatur der nächstvergangenen Jahre vergeblich durchblättern würde, um einer ähnlichen Sprache zu begegnen, wie sie Hr. Brefeld denjenigen gegenüber anzuwenden beliebt, die mit ihm nicht gleicher Ansicht sind. Wohl erzählt die Geschichte von einigen Urvölkern, die ihren Angriffen durch gewaltigen Schlachtenlärm einen besonderen Nachdruck zu geben versuchten, aber sie verschweigt auch nicht, dass sie trotz dessen mitunter arg zugerichtet heimgeschickt wurden. Noch unsicherer dürfte der Erfolg dieser geräuschvollen Angriffsweise auf wissenschaftlichem Felde sein, wo allein der Schärfe der Waffen selbst, der Experimente und logischen Schlussfolgerungen, die Entscheidung zufällt, und gerade in dieser Beziehung lassen die Angriffe des Hrn. Brefeld viel zu wünschen übrig.

Vollends unzulässig in der Discussion sind Drohungen, die fast das Ansehen von Verdächtigungen haben. Wenn Hr. Brefeld sagt:

„Ich muss es mir leider für diesmal versagen, auf die Ausführung der Versuche des Hrn. Traube einzugehen; ihre Fehler wird indess Jeder, der Chemiker ist, der nur einmal ein Barometer¹⁾ gemacht hat, . . . schon bei oberflächlicher Durchsicht erkennen. Ich will aber nicht unterlassen, zu bemerken, dass ich bereit bin, die Versuche des Hrn. Traube als unrichtige darzulegen.“

so sind solche Vertröstungen auf die Zukunft durchaus nicht geeignet, unsere Kenntnisse in der Gegenwart zu vermehren und ein Jeder wird wohl bei derartigen Drohungen auf den Gedanken gekommen sein, Hr. Brefeld hätte seine Polemik besser bis zu dem Zeitpunkt verschoben, wo er die Unrichtigkeit meiner Experimente selbst würde nachzuweisen im Stande sein.

Seine theoretischen Einwendungen gegen meine Versuche und die fortgesetzte Vertheidigung seiner von mir angegriffenen Behauptungen werde ich in Nachstehendem in allen wesentlichen Punkten als unhaltbar erweisen.

I. Hr. Brefeld behauptet, man könne kein sauerstoffgas-freies Medium herstellen. „Welcher Mensch“, ruft er aus, „kann den absoluten Beweis beibringen, dass es überhaupt ein sauerstoffgas-freies Medium giebt“ und stellt mit dieser Herausforderung die fundamentalsten Thatsachen der Chemie in Frage. Ein Schüler Bunsen's bricht den Stab über die gesammte Eudiometrie, da jedes Verfahren, den Sauerstoff in einem Gasgemenge zu bestimmen, auf der Anwendung solcher Substanzen beruht, die sich durch ihre Affinität zum Sauerstoff denselben bis zum letzten Molekül aneignen. Die Chemie

¹⁾ In wiefern meine Methode, mit Anwendung von Indigschwefelsäure eine sauerstofffreie Zuckerlösung herzustellen, mit der Kunst, Barometer zu machen, zusammenhängt, ist mir — nebenbei gesagt — durchaus unerfindlich.

kennt eine grosse Anzahl solcher Substanzen, z. B. Wasserstoff, Stickoxyd, Phosphor, Mischung von Schwefel und Eisensulfid, Schwefelkalium- und Natrium, Zinn und Kupferoxydsalze, metallisches Kupfer mit Salzsäure, Pyrogallussäure in alkalischer Lösung, alkalische Traubenzuckerlösung mit Indigo oder Indigoschwefelsäure u. s. w., die, mit reinem Sauerstoff zusammengebracht, denselben eben so vollständig absorbiren, wie die kaustischen Alkalien die Kohlensäure. Es ist in der That nicht der geringste Grund einzusehen, weshalb sie die letzten Moleküle aus irgend einer Regung des Mitleids mehr schonen sollten, als die ersten.

Zur Absorption des Sauerstoffs in Gasanalysen gebrauchte man früher mehrere der oben genannten Substanzen und ist bei der ausschliesslichen Verwendung des Wasserstoffs stehen geblieben, nicht, weil die anderen den Sauerstoff nicht vollständig verzehren, sondern weil der Wasserstoff die rascheste Verbrennung erleidet und die Anwendung von Lösungen überflüssig macht, die durch ihre Absorptionsfähigkeit für andere, gleichzeitig anwesende Gase die Genauigkeit der Resultate stören.

Handelt es sich aber darum, aufgelöstes Sauerstoffgas aus wässrigen Lösungen wegzuschaffen, so ist der Wasserstoff durchaus ungeeignet, weil 1) seine Entzündungstemperatur sehr hoch, weit über Kochhitze des Wassers, liegt und 2) seine Löslichkeit in Wasser so gering ist, dass er, selbst im Falle der Wirkungsfähigkeit, nur schwer zum aufgelösten Sauerstoff gelangen könnte.

Man kann zu diesem Zweck nur solche Körper verwenden, die den Sauerstoff bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur chemisch binden und gleichzeitig im Wasser löslich sind. Hierzu gehören sehr viele der oben genannten Substanzen. Bringt man dieselben in wässriger Lösung mit freiem Sauerstoff zusammen, so absorbiren sie ihn bei geeigneter Temperatur vollständig. Es ist demnach nichts leichter, als eine sauerstoffgasfreie wässrige Lösung herzustellen.

Um speciell die Nährlösung der Hefe von aufgelöstem Sauerstoffgas zu befreien, eignete sich die alkalische Indigoschwefelsäure bei Anwesenheit von Invertzucker vorzugsweise, weil die Mischung mit ihrer Affinität zum Sauerstoff auch noch die Eigenschaft verband, der Hefe unschädlich zu sein. Ausserdem besass sie noch eine andere sehr werthvolle Eigenschaft.

Während nämlich viele oxydable Körper, wie Schwefelkalium, Zinnoxidalsalze, Pyrogallussäure nicht erkennen lassen, wann die chemische Bindung des Sauerstoffs beendet ist, setzt uns die Indigoschwefelsäure durch ihre scharfe Farbenänderung von blau zu farblos oder schwach gelblich) sofort davon in Kenntniss. Eine solche Lösung

n
h
c
se
r
7e
ig
ni
ig
u
z

v
ni

ol
in
ei

n
c
81

kann keine Spur von Sauerstoff enthalten, da Indigoweißschwefelsäure neben Sauerstoff nicht bestehen kann.

Sie erfüllt also, wie man sieht, einen doppelten Zweck: 1) sie bindet den Sauerstoff vollständig, 2) sie ist Indicator für die vollendete Reaction. In dieser letzteren Eigenschaft wurde die Indigschwefelsäure auch von Schützenberger¹⁾ bei seiner Methode, den in Wasser gelösten Sauerstoff durch hydroschwefligsaures Natron zu bestimmen, schon früher angewandt.

In meiner Arbeit²⁾ habe ich zwei Versuchsreihen gemacht. In der einen wurde die Nährlösung zur Austreibung des Sauerstoffs nach dem Pasteur'schen Verfahren ausgekocht und durch Zuführung reducirter (farbloser) Indigschwefelsäure nachgewiesen, dass aller Sauerstoff in der That ausgetrieben war³⁾. Hier war die reducirte Säure bloß Reagens und diesen Versuchen gegenüber könnten allenfalls die schwermüthigen Betrachtungen des Hrn. Brefeld über die Grenzen unserer Erkenntnis und die nur relative Empfindlichkeit der Reaction Geltung finden, denn in der That wäre vielleicht eine unendlich geringe Spur von Sauerstoff nicht im Stande gewesen die Gesamtmasse der zugefügten entfärbten Indiglösung deutlich zu bläuen⁴⁾.

In einer anderen Versuchsreihe (Versuch 7 und Versuche laut Anmerkung S. 880) aber wurde alkalische Indigblauschwefelsäure der Nährlösung sofort zugesetzt und mit dieser zugleich bis zum Eintritt der Farblosigkeit (d. h. bis zur vollständigen chemischen Bindung des Sauerstoffs) gekocht. Hier fungirte die Mischung von Invertzucker und Carmin als Absorptionsmittel und gleichzeitig als Indicator für die vollendete Reaction.

Man hatte es in der Hand, die Anzeige beliebig empfindlich zu machen. Je mehr Indiglösung vorher zugesetzt wurde, desto schroffer war der Uebergang von intensivem Blau zur Farblosigkeit und man mußte fast blind sein, um eine so markirte Farbenänderung nicht unterscheiden zu können.

Dennoch ist sie Hrn. Brefeld nicht scharf genug, weil — sie ohne Mikroskop beobachtet wurde. Als ob dieses Instrument überhaupt neben seiner Fähigkeit, die Objecte vergrößert darzustellen, auch noch die — hier ganz nutzlose — Eigenschaft besäße, die Farbenintensität zu verschärfen!

„Ein Reagens von solcher Rohheit“ — so ruft er aus — „soll an der Grenze der Unfehlbarkeit stehen? Eine blaue Farbenercheinung

¹⁾ Schützenberger u. Gérardin. C. v. 75, S. 879 und Chemisches Centralbl. 1872, S. 726.

²⁾ Diese Ber. VII, S. 872.

³⁾ Versuch 6. Diese Ber. VII, S. 880.

⁴⁾ Gleichwohl mußte auch hier die Nährlösung durch Zusatz der reducirten Indigschwefelsäure selbst von der letzten Spur aufgelösten Sauerstoffs befreit werden sein.

mit bloßem Auge betrachtet, ist das die Grenze der Wissenschaft? Ich denke, ein wirklicher Chemiker muss sich sträuben, . . . sich vorreden zu lassen, dass mit einem solchen Reagens die Grenze der Wissenschaft erreicht ist.“ (Diese Ber. VIII, S. 425.)

Ich aber denke, die Grundlosigkeit einer solchen, mich nebenher verdächtigenden Voraussetzung hinreichend dargethan zu haben, und gehe zur Erörterung der zweiten Frage über.

II. Vermag die Hefe sich in sauerstoffgasfreien Medien zu vermehren?

Nach den vorangehenden Erörterungen ist es wohl zweifellos, dass ich in meinen Versuchen eine sauerstoffgasfreie Nährlösung vor mir hatte, und da weitere Einwände gegen diese Versuche nicht erhoben wurden, so wäre die Streitfrage im bejahenden Sinne erledigt.

Wie aber kam Hr. Brefeld zu dem entgegengesetzten Resultat?

Eigentlich hat er dieses selbst schon zweifelhaft gemacht. Denn wenn Jemand behauptet, man könne kein sauerstoffgasfreies Medium herstellen, so giebt er damit zu, dass er das stricte Experiment zur Entscheidung der Frage, ob sich die Hefe in einem solchen Medium vermehre oder nicht, zu liefern ausser Stande sei.

Indess will ich auf diese logische Consequenz kein weiteres Gewicht legen und auf eine nochmalige, diesmal genauere Kritik seiner hierher gehörigen Versuche eingehen.

Ich hatte Hrn. Brefeld bereits nachgewiesen, seine Behauptung, die Hefe könne ohne Sauerstoff nicht wachsen, denn sie wachse in Kohlensäure nur deshalb weil diesem Gase allemal Sauerstoff beigemischt sei, was wiederum dadurch bewiesen sei, dass die Hefe darin wachse, enthalte einen Cirkelschluss. Hierauf entgegnete er, er habe direct nachgewiesen, dass die Kohlensäure sauerstoffhaltig sei. Ich sah nach und fand, dass dieser Nachweis mit Kalilauge geführt war, mit der man bekanntlich auf Kohlensäure, aber nicht auf Sauerstoff reagirt.

Und was entgegnete Hr. Brefeld, als ich ihm diesen unglaublichen Fehler nachwies? — einfach nichts!

Nun ist es nicht Jedermanns Sache, einen Irrthum offen einzugestehen, und schliesslich thut Stillschweigen in der Sache selbst die nämlichen Dienste. Aber worauf gründet sich dann der fortgesetzte Widerstand, die immer erneute Behauptung, dass der Nachweis, eine Vermehrung der Hefe ohne Sauerstoff sei unmöglich, von ihm geführt sei? Offenbar auf eine Beobachtung, die wiederum eine verschiedene Deutung zulässt.

Hr. Brefeld¹⁾ hatte nämlich gefunden, dass Hefe in einer Kulturlösung in Kohlensäure Anfangs weiter wuchs, aber nach einiger

¹⁾ Landwirthsch. Jahrb. Jahrg. 8, S. 28.

Zeit sich zu entwickeln aufhörte und erst dann wieder zu wachsen anfang, wenn Sauerstoff zugeführt wurde¹⁾. Seine Interpretation dieser Beobachtung ging dahin, dass das Wachstum der Hefe durch den angeblichen²⁾ Sauerstoffgehalt der Kohlensäure bis zu dessen Verbrauch unterhalten worden sei, neues Wachstum aber erst nach Zuführung neuen Sauerstoffs begonnen habe.

Ich deute jene Beobachtung, nachdem nun einmal directe Versuche die Fortdauer des Hefewachsthums auch bei Abwesenheit des Sauerstoffs unzweifelhaft dargezhan haben, in anderer Weise.

Die Hefe vermehrt sich bei Ausschluss des Sauerstoffs auf Kosten der Eiweissstoffe der Nährlösung, die dabei theils assimiliert, theils in Cellulose und stickstoffhaltige Abfallprodukte gespalten werden. Nach Verbrauch der Eiweissstoffe steht ihr Wachstum still³⁾. Erst bei Zutritt von Sauerstoff vermag die Hefe aus diesen stickstoffhaltigen Abfällen und dem mitanwesenden Zucker die Eiweissstoffe zu regeneriren und sich dadurch neue Nahrungsquellen zu verschaffen, die sie zu fernerm Wachstum verwertbet.

Erst bei Zutritt von Sauerstoff findet hiernach der Zucker seine Verwendung zur Bildung von Cellulose; bei Ausschluss des Sauerstoffs entsteht diese nur durch Spaltung der Eiweissstoffe selbst. Doch ist das eine Hypothese, über deren Zulässigkeit weitere Versuche zu entscheiden haben.

Dass die Hefe überhaupt bei Zutritt des Sauerstoffs sich weit lebhafter entwickelt, als bei dessen Abwesenheit, wird ja von Niemandem bestritten und ist von Hrn. Pasteur und mir (s. meine Parallelver-

¹⁾ Ich habe Grund, diese Beobachtungen der Hauptsache nach für richtig zu halten. In meinen früheren Versuchen 6 und 7 über die Vermehrung der Hefe in sauerstoffgasfreien Nährlösungen trat Trübung der Flüssigkeit (d. h. Vermehrung der Hefe) meist nach 3 bis 4 Tagen ein; einige Tage darauf begann die Klärung durch Absetzen der Hefe, das nach 6 bis 14 Tagen meist vollständig erfolgt war, was nur dahin gedeutet werden kann, dass die Vermehrung nunmehr aufgehört hatte. Die Zersetzung des Zuckers (die Kohlensäureausscheidung) ging trotzdem noch lange Zeit fort. Liess man nach eingetretener Klärung Luft Zutreten, so trübte sich die Lösung von Neuem unter verstärkter Kohlensäureentwicklung.

²⁾ Directe Versuche überzeugten mich, dass die Kohlensäure aus Marmor und Salzsäure vollkommen sauerstoffgasfrei ist, wenn der Strom genügend lange andauert hat, da alsdann eine eingeschaltete Lösung von alkalischer, mittelst Invertzucker-reducirter Indigschwefelsäure auch in $\frac{1}{2}$ Stunden nicht gebläut wird. Wo soll denn auch der Sauerstoff zuletzt herkommen?

³⁾ In Brefeld's Versuchen, angestellt mit wenigen Tropfen der Nährlösung, hörte die Vermehrung der Hefe schon nach 2 Tagen auf, in meinen Versuchen mit 100 CC. Nährlösung begann sie in augenfälliger Weise erst nach 3 bis 4 Tagen (s. d. Bemerk. weiter oben), um sich noch durch einige Tage hindurch fortzusetzen, — eine Differenz, die sich einfach dadurch erklärt, dass die Dauer der Vermehrung sich nach dem Quantum der Nährlösung resp. der in ihr vorhandenen Eiweissstoffe richtet (s. weiter unten Versuch 10).

suche 3, 4 und 5 und Anmerkung 1 S. 851)¹⁾ wiederholt hervorgehoben worden.

So geringen Werth man aber auch dieser entgegengesetzten Interpretation beimessen mag, sie beweist wenigstens so viel, dass jene Beobachtung des Hrn. Brefeld verschiedener Auslegung fähig ist, und zweideutige Versuche keine zwingenden Schlüsse gestatten. Die Erledigung der Frage, ob die Entwicklung der Hefe von der Anwesenheit des Sauerstoffs abhängt, ist eben durchaus an die Herstellung einer sauerstoffgasfreien Nährlösung geknüpft und die mit einer solchen angestellten Versuche haben im bejahenden Sinne entschieden.

Was vermag der zwingenden Gewalt dieser Thatsache gegenüber die theoretische Behauptung, dass alle Organismen zur Ausübung ihrer Lebensfunctionen ausnahmslos des freien Sauerstoffs bedürfen, der hier allemal das treibende „Agens“ sein soll, wie die „Feder in der Maschine“?

Auch ich bin sehr durchdrungen von der hohen Bedeutung des Sauerstoffs für die organische Welt und glaube durch meine Arbeiten über „Die Respiration der Pflanzen“²⁾ und „Ueber die Beziehung der Respiration zur Muskelthätigkeit und die Bedeutung der Respiration überhaupt“³⁾ einige Beweise dafür geliefert zu haben. Irre ich nicht, so war ich der Erste, der bereits 1859⁴⁾, zu einer Zeit, als noch die Liebig'sche Lehre von dem Gegensatze der Respiration der Thiere (Sauerstoffeinathmung) zu der Respiration der Pflanzen (Sauerstoffaushauchung) in vollster Anerkennung stand, den auf Versuche begründeten Satz aussprach: „Bezeichnen wir bei den Thieren denjenigen zur Erhaltung ihres Lebens nothwendigen Akt, der in der Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlensäure besteht, mit Respiration, so besitzen alle Pflanzen (ganz ausser Zusammenhang mit ihrer Fähigkeit, durch ihre grünen Theile die Kohlensäure zu zersetzen) eine Respiration gleich den Thieren. Die Respiration ist ein für die Erhaltung aller Organismen nothwendiger Akt“.

Wenn sich jetzt durch entscheidende Versuche herausgestellt hat, dass Pasteur's Behauptung richtig sei und jener Satz zu Gunsten der Hefe (und wahrscheinlich auch anderer niederer Organismen) eine Einschränkung erleiden müsse, so ist dies ohne Zögern anzuerkennen. Freilich darf man dabei nicht ausser Acht lassen, dass auch die Hefe, die bei Zutritt des Sauerstoffs eine ungleich raschere Vermehrung zeigt, als bei dessen Abwesenheit, sich durch dieses Verhalten dem allgemeinen Gesetz in gewisser Beziehung anschliesst, und vielleicht liegt gerade in diesem zwiefachen Verhalten der Schlüssel zu einem

¹⁾ Diese Ber. VII.

²⁾ Monatsberichte der Berliner Academie der Wissensch. 1859, S. 88.

³⁾ Virchow's Archiv f. pathol. Anat. Bd. 21, S. 386..

⁴⁾ Ueber die Respiration der Pflanzen a. a. O. S. 98.

tieferen Einblick in das Wesen der Respiration überhaupt. (Vergl. die oben von mir aufgestellte Hypothese, die von diesem zwiefachen, scheinbar sich selbst widersprechendem Verhalten der Hefe Rechnung giebt).

III. Herr Brefeld bekämpft ferner meinen Satz: „Die entwickelte Hefe vermag sich bei Ausschluss der Luft auf Kosten der Eiweissstoffe zu vermehren“.

Ich hatte diesen Schluss aus zwei Parallelversuchen gezogen. (s. meine Versuche 7 und 8, diese Ber. VII, S. 880, 882), die mit sauerstofffreien Invertzuckerlösungen zu gleicher Zeit und in gleicher Weise angestellt waren, mit dem einzigen Unterschiede, dass die eine Lösung etwas Hefeabkochung enthielt, die andere nicht. Nur die erstere wurde trübe durch Vermehrung der Hefe und ich wüsste nicht, in welcher anderen Weise man diesen Versuch interpretiren könnte.

Herr Brefeld aber führt eine Reihe philosophischer Betrachtungen dagegen ins Feld: „Es ist eine Absurdität“, meint er, „anzunehmen, dass die Eiweissstoffe die Kraft zur Unterhaltung aller Lebensprozesse besitzen sollen“.

Als ob Eiweissstoffe bei ihrer Zersetzung nicht in ähnlicher Weise lebendige Kraft erzeugen könnten, wie der Zucker in der alkoholischen Gährung! In meiner Abhandlung: „Ueber die Verbrennungswärme der Nahrungsstoffe“¹⁾ habe ich bereits darauf hingewiesen, dass der Sauerstoff in den meisten organischen Verbindungen nicht in dem Zustande enthalten ist, in welchem er alle die Wärme entwickelt hat, die er erst bei vollkommener Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser erzeugt. Ich habe dort ferner, namentlich unter Zugrundelegung der Dulong'schen Versuche über die thierische Wärme nachgewiesen, nicht nur, dass der Sauerstoff in den Kohlehydraten und Eiweisskörpern noch einen Theil seiner Spannkraft beibehalten hat, sondern auch, dass die Eiweissstoffe in dieser Beziehung den Kohlehydraten ganz gleich stehen. Hierdurch erklärt sich einfach, weshalb bei dem Zerfall der Kohlehydrate, wie der Eiweissstoffe an sich, auch ohne Betheiligung freien Sauerstoffs (wie z. B. in der alkoholischen Gährung des Zuckers) lebendige Kräfte frei werden können. Zur Controle meiner obigen These habe ich inzwischen noch einige gleichzeitige Parallelversuche gemacht. Hing nämlich die Verwehrung der Hefe in der That von der Anwesenheit der Eiweissstoffe ab, so musste eine minimale Hefemenge in gleicher Zeit um so stärkere Vermehrung zeigen, mit je grösseren Mengen Nährlösung sie zusammengebracht wurde.

¹⁾ Virchow's Archiv f. path. Anat. 1862, Bd. 21, S. 414.

Versuch 10. 28. Mai 1874.

Zu 50 CC. 10 procentiger kochender Invertzuckerlösung, die gleichzeitig die Abkochung von 2.0 Grm. feuchter Bierhefe enthielten, wurden einige Tropfen Indigschwefelsäure zur Blaufärbung und hierauf 0.004 Grm. trockenes kohlensaures Natron zugefügt und bis zur Reduction der Indigschwefelsäure, resp. bis zur völligen Absorption des Sauerstoffs erhitzt.

Von dieser Lösung wurde in eine lange, auf der einen Seite geschlossenen Glasröhre A (von ca. 95 CC. Rauminhalt) 5 CC., in eine zweite ganz ähnliche Glasröhre B 10 CC., in eine dritte ähnliche C 15 CC. gebracht, alle 3 Röhren durch Zugießen von Quecksilber bis an den Rand gefüllt und in eine Porzellanschale mit Quecksilber umgestürzt, nachdem man noch vorher durch zweckmäßiges Neigen der Glasröhren, deren Innenwände mit der Lösung benetzt¹⁾ und die daran haftenden Luftbläschen, so weit möglich, entfernt hatte.

Nunmehr wurde die ganze Vorrichtung durch eine, unter die Schale gestellte Flamme erhitzt. Erst, als die Temperatur des Quecksilbers in der Schale 130° C. erreicht hatte, war die Erwärmung in den Gipfeln der Glasröhren, wo sich die (während des Eingießens wieder gebläuten) Lösungen befanden, so weit gestiegen, dass Entfärbung resp. chemische Bindung alles aufgelösten Sauerstoffs eintrat. Ein kleines Gasbläschen, offenbar reiner Stickstoff, blieb in jeder Röhre zurück.

Am folgenden Tage wurde in die Röhre A 0.0023 Grm., in die Röhre B 0.0018 Grm., in die Röhre C 0.0015 Grm. frisch gepresste Bierhefe eingeführt. Dies geschah, wie bei allen ähnlichen von mir ausgeführten Versuchen, in der Weise, dass man die Hefe, eingebettet in flache, offene Grübchen kleiner Wachskugeln durch das Quecksilber aufsteigen liess. Die Zimmertemperatur schwankte während des Versuchs zwischen 19 und 21° C.

In den ersten 4 Tagen verlief die Gärung in allen 3 Röhren ziemlich gleichmässig, dann aber zeigte sich die Trübung (d. h. Vermehrung der Hefe) am Stärksten in Röhre C, die 15 CC., am Schwächsten in Röhre A, die nur 5 CC. Nährlösung enthielt. Entsprechend dieser Vermehrung war auch die Gärung, d. h. die Gasentwicklung, in C am Stärksten, am Schwächsten in A.

Durch die Entwicklung der Kohlensäure war in C schon nach 6 Tagen, in A erst nach 9 Tagen die Lösung nahe bis an das untere

¹⁾ Die Benetzung der ganzen Innenwand der Versuchsgläser wurde hier, wie in allen derartigen Versuchen, für nöthig erachtet, um auch den etwa adhären den Luftbläschen durch nachherige Erwärmung der desoxydierenden Lösung jede Spur von Sauerstoff zu entziehen.

Ende der Röhre herabgedrückt. Aus B war sie am achten Tage Morgens bereits herausgedrängt.

Der Versuch hatte demnach das vorausgesetzte Resultat ergeben. Die Vermehrung der geringen Hefeausaat nahm offenbar zu mit der Menge der dargebotenen Eiweissstoffe.

Man könnte einwenden, auch die dargebotene Zuckermenge sei proportional grösser gewesen. Diese aber ist, wie der weiterhin mitzutheilende Versuch 11 ergibt, ganz ohne Einfluss auf die Vermehrung der Hefe und die Intensität der Gährung.

IV. Herr Brefeld bekämpft nach wie vor meine experimentell begründete Behauptung:

Hefekeime entwickeln sich (im Gegensatz zu ausgebildeter Hefe) ohne freien Sauerstoff selbst in dem ihrer Entwicklung günstigsten Medium, in Traubensaft, nicht.

In seinen früheren Bemerkungen gegen mich (diese Ber. VII, S. 1068) stellte er überhaupt in Abrede, dass es einen Unterschied gebe zwischen Hefe und Hefekeimen. Nachträglich hat er der Reess'schen Entdeckung mehr Beachtung gewidmet, dass die Hefe unter besonderen Umständen auch fructificire und Sporen erzeuge. Diesen Gegenstand weiter verfolgend, fand er¹⁾, was er so eifrig bestritten hatte: Während die gewöhnliche, ausgebildete Bierhefe sich meist nur durch Sprossung vermehrt, so dass es ihm überhaupt nie gelang, sie zur Fructification zu bringen, sind die auf den Trauben sitzenden Hefekeime wirkliche, durch Fructification erzeugte Gonidien, die bei reichlichem Luftzutritt immer wieder fructificiren. Dieser gewiss höchst werthvolle Fund, zu dem vielleicht meine Untersuchungen den Anstoss gegeben haben, bestätigt demnach durchaus das, was ich aus derselben vorsichtig erschlossen hatte, dass auf den Trauben Hefekeime sitzen, die sich von der gewöhnlichen Hefe durch ihr physiologisches und chemisches Verhalten wesentlich unterscheiden²⁾. Dass ich mich behutsam ausdrückte, war selbstverständlich, da mir mikroskopische Untersuchungen über diesen Gegenstand anzustellen, durch aus fern lag und solche zu jener Zeit anderweitig nicht vorhanden waren. Auch jetzt ist die Lehre nicht völlig abgeschlossen, denn Herr Brefeld liegt bereits in Fehde mit Herrn Reess, der die Fortpflanzungszellen der Hefe für Ascosporen erklärt, während sie sein Gegner als Gonidien anspricht. Es ist also wohl gerechtfertigt, wenn ich peinlich genug bin, einstweilen noch den einfachen und in seiner

¹⁾ Brefeld, Beobachtungen betreffend die Biologie der Hefe. Botanische Zeitung 1875, S. 401.

²⁾ Herr Brefeld fand u. Ä. auch, dass die Gonidien ihre Keimkraft ungleich (mehrere Monate) länger behalten, als die gewöhnlichen Sprosszellen.

Allgemeinheit zweckmässigen Ausdruck „Hefekeime“ beizubehalten, den Herr Brefeld selbst mitunter nicht umgehen zu können scheint¹⁾).

So hat denn Herr Brefeld sich selbst widerlegt. Weit entfernt aber, dies einzugestehen und seine interessante Entdeckung zur gründlichen Aufklärung des uns beschäftigenden Gegenstandes zu verwenden, bricht er in verstärktem Zorn aus, um seine Logik von Neuem die wunderlichsten Sprünge machen zu lassen.

Um sich zunächst grössere Mengen jener Hefegonidien zu verschaffen, sammelt er aus gährendem Weinmost, nachdem sich die Unreinigkeiten gesetzt haben, die weiterhin sich bildende Hefe, die aus lauter fructificationsfähigen Zellen besteht und lässt diese Zellen auf Objektträgern in feuchter Luft fructificiren. Diese in wirklich sinnreicher Weise gewonnene Gonidienmasse (die aber doch, wie ich hervorheben möchte, auch einige die Sicherheit des Experiments störende Sprosszellen enthalten konnte) bringt er — hier fängt seine Logik an, unbegreiflich zu werden — wieder in seine mit Sauerstoff verunreinigte²⁾ Kohlensäure und als er selbstverständlich eine Vermehrung der Hefe eintreten sieht, ruft er das als eine Widerlegung meiner Experimente in die Welt. Als ob ich jemals behauptet hätte, dass die Hefekeime bei Anwesenheit von Sauerstoff nicht wachsen!!!

Noch interessanter ist es, wie Herr Brefeld die nun doch einmal nicht zu bezweifelnde Thatsache erklärt, dass Traubenmost ohne Sauerstoff keine Gärung erleidet, eine Thatsache, die von Allen, die sich bis jetzt damit beschäftigt haben — ich nenne Gay-Lussac, Cagniard Latour, Th. Saussure, Doeppling und Struve³⁾, mich selbst — übereinstimmend bestätigt wird.

Er behauptet, dass in trockenen Jahren die Hefekeime zumeist abgestorben sind, — eine Erklärung, die den gewöhnlichsten Erfahrungen geradezu ins Gesicht schlägt. Seit 25 Jahren war ich fast bei jeder Lese in der Gegend von Tokay anwesend, habe aber nie gehört, dass auch nur in einem der hundert Tausende kleiner (ca. zweieimiger) Fässer, die dort alljährlich, jedes für sich, gekeltert werden, die spontane Gärung ausgeblieben sei. Auch aus keinem der anderen Weinbau treibenden Länder ist ein derartiges Ereigniss

¹⁾ An einer Stelle (diese Ber. VIII, S. 430) sagt Herr Brefeld: „Ich will bemerken, dass bei meinen fortgesetzten Untersuchungen über das Vorkommen der Hefekeime in der Natur sich herausgestellt hat,“

²⁾ Weiter unten werde ich zeigen, dass die Kohlensäure vielleicht sauerstoffgasfrei war und der Fehler der Methode in einer anderen Versuchsbedingung lag. Keinesfalls durfte aber Herr Brefeld zu meiner Widerlegung eine Kohlensäure verwenden, die er selbst für sauerstoffhaltig hielt.

³⁾ Journal f. pract. Chem. 1847. Bd. 41, S. 267, woselbst auch die Literatur über diesen Gegenstand bis 1847.

je berichtet worden, das sicherlich bei allen Weinbauern das grösste Aufsehen zu erregen nicht verfehlt hätte.

Und soll man etwa zu Gunsten des Herrn Brefeld annehmen dass alle die genannten Forscher durch einen der wunderbarsten Zufälle nur mit Weintrauben trockener Jahre gearbeitet haben, wo auch nicht ein Hefekeim mit dem Leben davongekommen? Denn nur ein gesunder Keim würde ja genügt haben, die Gährung einzuleiten!¹⁾

In meinen Versuchen 1 und 2 habe ich überdies ausdrücklich erwähnt, dass Proben des Mostes, der bei Ausschluss der Luft nicht gegohren hatte, bei Seite gestellt, sehr bald in Gährung übergingen.

Noch mehr! Gay-Lussac wurde zu seiner bekannten Versuchsreihe durch die zufällige Beobachtung geführt, dass er nach Appert'scher Methode ein Jahr lang conservirten Most bald in Gährung übergehen sah, als er ihn in eine andere Flasche überleert hatte²⁾. Er liess dann bei weiterer Untersuchung Appert'schen Most in Glocken über Quecksilber aufsteigen; zu einer Probe fügte er Sauerstoff hinzu, zur andern nicht. In jener trat die Gährung bald ein, in dieser blieb sie aus. Was beweist das Andere, als dass die Hefekeime, die im Most selbst lebend nicht vorhanden sein konnten, da er nach Appert'scher Methode gekocht war, nicht blos auf den Weintrauben sitzen, sondern überall vorhanden sind — in der Luft³⁾, im Quecksilber, in allem Staub!

Derselbe ausgezeichnete Experimentator beobachtete, dass, nachdem er Weintrauben unter Ausschluss der Luft zerquetscht hatte und Wochen lang die Gährung ausgeblieben war, diese bald eintrat, wenn er einige Blasen Sauerstoff zuführte, ja, wenn er dieses Gas durch den galvanischen Strom aus dem Most selbst entwickelte. Wer darf hier von trockenen Jahrgängen reden? Beweisen diese Versuche nicht bis zur Evidenz, dass die Keime allemal vorhanden und nur durch Mangel an Sauerstoff an ihrer Entwicklung verhindert waren?

Diese Versuche sind um so schlagender, als sie vollkommen vorurtheilsfrei zu einer Zeit angestellt waren (1810), wo man die organi-

1) Wenn Herr Ferdinand Cohn in den mikroskopischen Proben zerquetschter Weintrauben, die er zu untersuchen die Güte hatte, keine Hefezellen fand, geht daraus — wie Herr Brefeld schliesst — hervor, dass auf den 128 Grm. Weintrauben, die zu meinem Versuch 2 gedient hatten und auf der gesammten Innenfläche des Versuchesgefässes keine einzige Hefezelle vorhanden war? Hätte man etwa danach suchen sollen? Wozu denn solche, in sich unhaltbare Einwürfe, an deren Widerlegung man nur widerwillig Zeit und Geduld verschwendet?

2) Ann. de Chimie. Bd. 78, S. 245, und Journal der Pharmacie von Trommsdorf. 1811. (Bd. 20, 2. Stück, S. 192.)

3) Aus den Versuchen von Bardou-Sanderson (Journal of microscop. Science, 1871, S. 328) geht ebenfalls hervor, dass, während Bakterien selten, fast nie in der Luft vorhanden sind, für Hefe und Schimmelsporen das Gegentheil gilt.

sche Natur der Hefe nicht kannte. Niemand aber wird sich eines Bedauerns erwehren können, dass so altherwürdige Erwerbungen der Wissenschaft, mustergiltig für alle Zeiten durch ihre Methode, Gefahr laufen können, durch nicht sorgsam genug angestellte und doch zu den kühnsten Schlüssen benutzten Versuche ihre Bedeutung einzubüßen.

Man wird mir beipflichten, wenn ich ausspreche, dass meine Behauptung, zur Entwicklung der Hefekeime sei Sauerstoff nöthig, weit entfernt, durch Herrn Brefeld widerlegt zu sein, im Gegentheil durch seine physiologischen Studien eine glänzende Bestätigung erfahren habe.

Dürfte man die morphologischen Arbeiten über die Hefe für abgeschlossen halten, so würde man jetzt sagen können: Die Fortpflanzungszellen der Hefe (Ascosporen? Gonidien?) bedürfen zu ihrer Keimung des Sauerstoffs unbedingt, während entwickelte Hefe neue Sprossen auch ohne Sauerstoff zu entwickeln vermag.

Ich könnte diesen Gegenstand jetzt, als erledigt, verlassen. Da es aber nicht meine Absicht ist, nur unproduktive Polemik zu treiben und lediglich Herrn Brefeld zu widerlegen, sondern den errungenen Thatbestand nach allen Seiten vor neuer Verwirrung sicher zu stellen, will ich noch näher beleuchten, weshalb Herr Brefeld die Hefekeime in Kohlensäure wachsen sah, während sie in meinen Versuchen und bei Herren Doepping und Struve¹⁾ in diesem Gase nicht zur Entwicklung gelangten. Die Weintrauben wurden von mir und Herren Doepping und Struve erst zerdrückt, nachdem alle atmosphärische Luft durch einen mehrere Stunden andauernden Strom von Kohlensäure angetrieben war, so dass der Most, als er mit den Sporen in Contact trat, nie, auch nur vorübergehend mit Sauerstoff in Berührung gewesen war. Herr Brefeld aber²⁾ mischte, ganz wie in seinen früheren³⁾ Versuchen mit Bierhefe, die Hefesporen mit der Nährlösung bei Zutritt der Luft, brachte die Mischung dann erst in die Glaskammer, durch die er einen starken Kohlensäurestrom durchtreten liess, und es ist wahrscheinlich, dass die Kohlensäure den von der Nährlösung vorher aufgenommenen Sauerstoff nicht mehr gänzlich zu entfernen vermochte. Ob ausserdem die Kohlensäure selbst vorher genügend lang entwickelt worden, ob nicht während des Versuchs sauerstoffhaltige Salzsäure nachgegossen, überhaupt mit allen nöthigen Cauteleu verfahren wurde — in meinen Versuchen war z. B. zur möglichsten Verhütung des Luftzutritts auf die Salzsäure im Entwicklungsgefäss eine Oelschicht aufgegossen worden, — muss ich

¹⁾ Gay-Lussac, Cagniard Latour, Saussure benutzten zu ihren Versuchen nicht eine Atmosphäre von Kohlensäure, sondern eine mit Quecksilber gefüllte Glocke.

²⁾ Diese Ber. VIII, S. 429.

³⁾ Landwirtschaftliche Jahrbücher, Jahrgang III, Heft 1, S. 21.

dahingestellt sein lassen. Jene Fehlerquelle allein genügt, diese Versuche, wie die früheren ähnlichen des Herrn Brefeld mit Bierhefe, unbrauchbar zu machen.

Somit glaube ich denn, in eingehender und — so weit es einer allzu herausfordernden Sprache gegenüber möglich war — sachlicher Erörterung nachgewiesen zu haben,

dass die Ergebnisse meiner Untersuchungen „über das Verhalten der Alkoholhefe in sauerstoffgasfreien Medien“ durch die Einwendungen des Herrn Brefeld in keiner Weise erschüttert werden.

Ich bin weit entfernt, seine Verdienste um die Gährungsfrage schmälern zu wollen. Wir haben Beide unabhängig von einander und überraschender Weise genau von demselben Gesichtspunkt aus, wenn gleich mit ganz verschiedenen Experimenten, die Schwächen der Pasteur'schen Gährungstheorie darzulegen gesucht. Auch Herr Brefeld hat Versuche geliefert und Methoden angewandt, gegen die an sich nichts einzuwenden ist. Andere, die meinen Versuchen widersprachen, habe ich bekämpft, weil ich sie für unrichtig oder ungenau zu halten Ursache hatte. Die Hauptsache war und ist mir die Erforschung und Klarlegung der Sache selbst.

Ich habe noch einige Bemerkungen anzuschliessen über Hr. Pasteurs „neue Beobachtungen über die Natur der alkoholischen Gährung“¹⁾. Hr. Pasteur war, was wohl kaum erwähnt zu werden braucht, der Erste, der auf Grund von Versuchen behauptet hat, dass Hefe auch ohne Sauerstoff wachse. Er wandte zu denselben ausgekochte Nährlösungen an, die er für frei von Sauerstoff hielt, ohne den direkten Beweis dafür zu liefern. Ich habe diese Lücke ausgefüllt und, indem ich die Nährlösungen nicht blos durch Kochen, sondern (in zwei anderen Versuchsreihen)²⁾ auch durch Zufügung alkalischer Indiglösung nachgewiesener Massen von allem Sauerstoff befreite, Pasteurs Behauptung bis zur Evidenz bestätigt.

Hr. Pasteur hat neuerdings in Folge der Arbeiten von Hr. Brefeld und mir seine früheren Versuche mit demselben Erfolg wiederholt, diesmal aber durch Zusatz des Schützenberger'schen Reagens (Indigcarmin, reducirt durch Natriumhydrosulphit) nachgewiesen, dass die gekochte Nährlösung keinen Sauerstoff enthielt zur Zeit, als er die Hefeaussaat zuführte. Seine Versuche ergaben: 1) Vermehrung der Hefe, was mit meinen Beobachtungen übereinstimmt, 2) Vollständige Vergährung des Zuckers, was meinen Be-

¹⁾ Comptes rendus 1878, Bd. 80, S. 452.

²⁾ Ve.s. 7 u. Bemerkung dazu. Diese Berichte VII, S. 879.

obachtungen widerspricht. Ich hatte nämlich in meinen Versuch 3 und 4 gefunden, dass eine geringe Hefeausaat in passenden Nährlösungen sich bei Ausschluss des Sauerstoffs nicht so stark vermehrt und früher abstirbt, wie bei Zutritt desselben, und dass in Folge davon der Zucker im ersteren Falle nur bis zum Drittheil oder zur Hälfte vergäht, während er in letzterem Falle bekanntlich vollständig zersetzt wird.

Hr. Pasteur erklärt diesen Widerspruch dadurch, dass er zu seinen jüngsten Versuchen die (von ihm zuerst hergestellte) bakterienfreie Hefe angewandt hat, während die gewöhnliche von mir benutzte Bierhefe bekanntlich Bakterien enthält, die bei Ausschluss der Luft die Entwicklung der Hefe beeinträchtigen.

Dieser Vorwurf ist um so schwerer zu widerlegen, als Hr. Pasteur sein Verfahren, bakterienfreie Hefe herzustellen, bis jetzt meines Wissens nicht veröffentlicht hat. Wenn es indess, wie ich hoffe, mir bald gestattet sein wird, meine durch verschiedene Umstände seit mehr als Jahresfrist unterbrochenen Arbeiten wieder aufzunehmen, so werde ich mir eine Probe solcher Hefe von Hrn. Pasteur erbitten, um meine Versuche auch nach dieser Seite hin zu ergänzen.

Zum Schluss führe ich noch einen bereits vor fast 1½ Jahren gemachten Versuch an, durch den ich ermitteln wollte, wie viel reine Zuckerlösung von einer bestimmten (minimalen) Hefemenge bei Abwesenheit aller sonstigen Nährstoffe und allen Sauerstoffs zersetzt wird. Ich habe darüber nirgends eine bestimmte Angabe finden können, da man in neuerer Zeit gewohnt ist, sich alle Gährung abhängig von der gleichzeitigen Ernährung der Hefe zu denken.

Versuch 11. 29. Mai 1874.

Zu 50 CC. reiner kochender 10 procentiger Lösung von reinem Invertzucker (dargestellt aus bestem Candi) wurde etwas Indigcarmin bis zur Blaufärbung und 0.004 Grm. trocknes kohlen-saures Natron zugesetzt, und von dieser Lösung in eine an dem einen Ende geschlossene Glasröhre A (von circa 95 CC. Rauminhalt) 5 CC., in eine zweite ähnliche B 10 CC. eingeführt. Um die Lösung durch Erhitzen vom aufgelösten Sauerstoff zu befreien, wurde genau wie in Versuch 10 verfahren, der sich überhaupt von den vorliegenden nur dadurch unterschied, dass dort Nährlösung, hier reiner Invertzucker verwandt wurde.

Die Gährung wurde in jeder der beiden Glasröhren durch 3 Mgr. frisch gepresster Bierhefe bewirkt. Schon nach 2 Tagen begann die Entwicklung der Kohlensäure in Gasform, die während der ganzen Dauer des Versuchs nicht in Form aufsteigender Bläschen, sondern für das Auge unmerklich, von der Oberfläche der übersättigten Lösung

aus Statt fand und zwar in beiden Röhren trotz der verschiedenen Mengen der Zuckerlösung in fortdauernd gleicher Intensität. Nach 24 Tagen, als sich in jeder der beiden Röhren circa 70 CC. Gas entwickelt hatten, wurde durch vollständige Absorption mittelst Kalihydrat in Glocke A festgestellt, dass das Gas reine Kohlensäure war.

Am 3. Juli, also nach 34 Tagen, als die Gasentwicklung noch in vollem Gange war, die Zuckerlösung aber bald herauszutreiben drohte, wurde auch Versuch B unterbrochen.

Es hatten sich hier im Ganzen 88 CC. Kohlensäure entwickelt, hervorgegangen aus der Zersetzung von 0.373 Grm. Invertzucker, 0.008 Grm. Hefe (entsprechend circa 0.0007 Grm. Trockensubstanz) hatte demnach die 124fache Menge oder, auf ihr Trockengewicht bezogen, die 500fache Menge Zucker zersetzt, während ihre Wirkung noch lange nicht erschöpft war. Die Intensität derselben war nämlich erst ungefähr auf die Hälfte herabgesunken, von circa 4 CC. täglich in den ersten 9 Tagen auf circa 2 CC. täglich, die sie in den letzten 10 Tagen noch erzeugte. Die Lösung war während der ganzen Dauer des Versuchs klar geblieben und eine wahrnehmbare Vermehrung der Hefe hatte nicht stattgefunden. Dagegen war eine Veränderung ihrer physikalischen Beschaffenheit eingetreten, indem sie sich zu kleine Häufchen zusammengeballt hatte, die durch Schütteln sich nicht zertheilen liessen. Unter dem Mikroskop zeigten sich grosse Hefezellen, mit geringen Grössen-Unterschieden durch eine structurlose Masse an einander gekittet, ausserdem einige Bakterien.

Die Thatsache, dass eine so geringe Menge Hefe unter völliger Ausschliessung des Sauerstoffs und aller zu ihrer Ernährung nothwendigen Eiweisskörper, also unter den denkbar ungünstigsten Bedingungen der Athmung und Ernährung und ohne sichtbare Vermehrung verhältnissmässig so enorme Mengen Zucker zersetzte, ohne selbst nach 5 Wochen am Ende ihrer Wirksamkeit angelangt zu sein, ist mit der Hypothese des Hrn. Pasteur, dass die Wirkung der Hefe an deren Vermehrung geknüpft sei, wohl kaum vereinbar.

Ferner soll nach Hrn. Pasteur die Hefe bei Ausschluss der Luft den zu ihrer Vermehrung nöthigen Sauerstoff aus dem Zucker entnehmen und das die Ursache seines Zerfalls sein. Nun betrug das Trockengewicht der Hefe hier (incl. aller Aschenbestandtheile) circa 0.7 Mgrm., der Sauerstoffgehalt des zersetzten Zuckers dagegen nahe 200 Mgrm. Nicht den hundertsten Theil davon konnte sich die Hefe angeeignet haben, denn er hätte hingereicht, sie vollständig zu Kohlensäure und Wasser zu verbrennen:

Es ist also nicht der geringste Grund vorhanden, einen Zusammenhang zwischen der Zersetzung des Zuckers und dem zum

Wachsthum der Hefe angeblich nöthigen Sauerstoffverbrauch voraussetzen.

Die einfachste Annahme ist, dass die Gährung des Zuckers, unabhängig von allen Lebensprocessen, bewirkt wird durch eine in der Hefe enthaltene, bestimmte chemische Verbindung von beträchtlicher Dauerhaftigkeit der Zusammensetzung, da sie selbst nach 34 Tagen noch wirksam war.

Breslau, October 1875.

401. B. Aronheim: Eine neue Methode der Chlorirung von Kohlenwasserstoffen durch Molybdänpentachlorid.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)
(Eingegangen am 30. October.)

Bei Versuchen, welche im hiesigen Laboratorium angestellt wurden, um ein geeignetes Lösungsmittel für Molybdänpentachlorid zu finden, durch welches diese wenig beständige Verbindung nicht zersetzt, die Heftigkeit ihrer Einwirkung auf andere Stoffe aber gemässigt würde, zeigte es sich, dass selbst Benzol unter Entwicklung von Strömen von Chlorwasserstoff in der Wärme zersetzt wird. Prof. Lothar Meyer vermuthete daher, dass MoCl_5 vielleicht als Chlorüberträger statt des Jods und anderer Körper Verwendung finden könnte, und forderte mich auf, diese Vermuthung experimentell zu prüfen.

Ich habe darauf zunächst einige Versuche angestellt, besonders, um zu erfahren, ob MoCl_5 sich fortwährend regenirt, nachdem es einen Theil seines Chlors abgegeben. Diese Versuche haben unsere Erwartung nicht nur bestätigt, sondern noch übertroffen.

Das MoCl_5 bewährt sich als ein ganz ausgezeichnetes Chlorirungsmittel und ist meiner Ansicht nach dem bisher angewandten Jod weit vorzuziehen, weil es 1) sehr lebhaft und rasch, 2) sehr gleichförmig von einer Stufe zur andern chlorirt und 3) aus dem Reactionprodukt weit leichter als das Jod entfernt werden kann.

Da die Reduction der Oxyde des Molybdäns zu Metall umständlich und in grösserem Maassstab nicht gut ausführbar ist, so wurde das erforderliche Pentachlorid durch Erhitzen des gut getrockneten (durch Fällung erhaltenen) Schwefelmolybdäns in trockenem Chlorgase dargestellt, und gleich in derselben Operation durch Destillation im Chlorgase das Produkt gereinigt. Es wurden auf diese Weise in einer Darstellung leicht etwa 300 Grm. MoCl_5 erhalten.

Vollkommen wasserfreies Benzol (500 Grm.) mit etwa 1 pCt. seines Gewichtes (5 Grm.) MoCl_5 versetzt, absorbirte beim Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler einen kräftigen Chlorstrom

so begierig, dass lange Zeit nur Spuren von Chlor dem in Strömen entweichenden Chlorwasserstoffgase beigemischt waren. Am dritten Tage erstarrte die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer zusammenhängenden, mit Flüssigkeit durchtränkten Krystallmasse. Eine Wägung des durch absorbierte Salzsäure rauchenden Rohproduktes ergab eine Gewichtszunahme um ungefähr 2 Äquivalente Chlor, wonach die Entstehung eines Dichlorbenzols zu erwarten stand. Nachdem Chlorwasserstoff und MoCl_5 durch Waschen mit Ammoniak entfernt waren, zeigte in der That die weitere Untersuchung, dass das Benzol zum weit überwiegenden Theile in Paradichlorbenzol übergegangen war. Unverändertes Benzol war nicht mehr vorhanden, ebensowenig Monochlorbenzol. Durch Abpressen, Schmelzen und Destilliren liess sich leicht etwa $\frac{1}{2}$ Kilo reines, blendend weisses Paradichlorbenzol vom Schmelzpunkt 53° und vom Siedep. 172° abscheiden. Aus den anfangs flüssig gebliebenen Portionen liessen sich wiederholt neue Mengen derselben Krystalle durch Fractioniren und Abkühlen gewinnen. Die verhältnissmässig geringe Menge der restirenden Flüssigkeit verhielt sich bei der Destillation wie ein Gemenge flüssigen Di- und Tri-Chlorbenzols, sie wurde nicht näher untersucht.

Ich glaube aus diesen Versuchen den Schluss ziehen zu dürfen, dass das MoCl_5 , wenn nicht in allen, so doch in vielen Fällen dem bisher gebräuchlichen Jode vorzuziehen ist.

Welche Veränderung das Molybdän bei diesem Versuche erlitt, liess sich nicht wohl bestimmen. Doch wurde gegen Ende der Operation die Bildung des gewöhnlichen, gelblichweissen Acichlorides MO_2Cl_2 beobachtet, das sich im oberen Theile des Kolbens in Krystallen absetzte. Offenbar aber war die Bildung desselben nur eine Wirkung der geringen Feuchtigkeit, welche von der mehrere Pfunde betragenden Menge des eingeleiteten Chlors in den Trockenapparaten nicht abgegeben war.

Karlsruhe, den 16. October 1875.

402. B. Aronheim und G. Dietrich: (Vorläufige Notiz.) Ueber Chlorirung des Toluols mit MoCl_5 , und einige neue gechlorte Toluol-derivate.

(Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium d. Polytechnik. zu Karlsruhe.)

Die in vorstehender Notiz mitgetheilten Versuche veranlassten uns zur Prüfung der Frage, ob bei Chlorirung der Homologen des Benzols durch MoCl_5 das Chlor, wie bei Anwendung von Jod (resp. JOI) in den Benzolrest, oder ob es in die Seitenkette des Toluols eintritt. Der Versuch ergab bei der Chlorirung des Toluols mit MoCl_5 ,

dass sich hierbei durchaus kein Benzylderivat bildet. Auch zeigt sich hier, wie bei der Chlorirung des Benzols, dass sehr bald, nachdem das erste Aequivalent Chlor aufgenommen worden, kein unveränderter Kohlenwasserstoff mehr vorhanden ist.

Zur Chlorirung des Toluols wurde völlig wasserfreies Toluol (ca. 2 Liter) mit MoCl_5 auf dem Wasserbade erwärmt und Chlor durch die Flüssigkeit geleitet, bis bei der Fractionirung einer Probe der Siedepunkt dem des jeweils erwünschten Produktes entsprach. Hierauf wurde immer die für die Untersuchung des betreffenden Körpers erforderliche Menge aus dem Gesamtprodukte heraus fractionirt und der Rest der weiteren Chlorirung unterworfen, um auf höhere Chlorstufen verarbeitet zu werden.

Monochlortoluole.

Die zwischen 158° und 161° siedenden Antheile ergaben sich durch die Analyse als Monochlortoluole: Gefunden 27.79 pCt. Cl. berechnet 28.06 pCt. Cl. (0.5738 Grm. Substanz ergaben 0.1039 Grm. AgCl), das Produkt zeigte das specifische Gewicht 1.0735^1) bei 27.2° C. und lieferte bei der Oxydation Parachlorbenzoesäure vom Schmelzpunkt 237° , bestand demnach wesentlich aus Parachlortoluol. Eine geringe Menge unoxydirten Oeles blieb selbst bei wochenlang fortgesetzter, gemässiger Oxydation zurück; möglicherweise hat dieses aus Metachlortoluol bestanden. Orthochlortoluol hätte sich auf diesem Wege bekanntlich nicht nachweisen lassen, da die ihm entsprechende Säure selbst leicht weiter oxydirt wird. Wenn überhaupt, so waren diese beiden Isomeren nur in sehr geringer Menge vorhanden. Dementsprechend stimmen auch die Angaben früherer Autoren dahin überein, dass aus dem Toluol bei direkter Chlorirung wesentlich Parachlortoluol entsteht. (Beilstein und Kuhlberg²) erhielten aus Monochlortoluol durch Chloriren des Dampfes Monochlorbenzalchlorid, das beim Erhitzen mit Wasser auf 170° den reinen Aldehyd der Parachlorbenzoesäure lieferte.) Die Zwischenfractionen zwischen Mono- und Dichlortoluol wurden auf Benzylchlorid durch Erhitzen mit alkoholischem Kali geprüft, gaben jedoch keine Ausscheidung von KCl . Bei gleicher Prüfung aller anderen von uns erhaltenen Produkte bestätigte sich die Abwesenheit des Chlors in der Seitenkette.

Dichlortoluole und Dichlorbenzoesäuren.

Auf die Reindarstellung dieses Produktes wurde die grösste Sorgfalt verwendet. Nach sieben- bis achtmaliger Fractionirung siedete dasselbe constant zwischen 196° und 198° in Uebereinstimmung mit

¹) Limpricht, Liebigs Annal. 189 (806), specif. Gew. 1.080 bei 14° C.

²) Liebigs Annalen 146 (829 und 880).

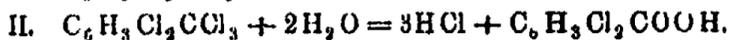
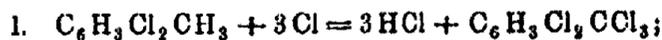
den früheren Angaben, während sein spezifisches Gewicht von denselben abweichend war. Spezifisches Gewicht gefunden:

in Darstellung I = 1.2596 bei 18.4° C. (46.4383; 41.0304; 20.1215)¹⁾;

- - - II = 1.2518 bei 16° C. (23.7926; 20.8894; 9.3256);

nach Beilstein und Kuhlberg²⁾ = 1.234 bei 21°.

Die Chlorbestimmung ergab 43.98 pCt. Cl (Substanz = 0.3027; AgCl = 0.5385); $C_7H_6Cl_2$ verlangt 44.1 pCt. Die Derivate des Dichlortoluols zeigten noch grössere Abweichungen von früheren Angaben, so dass wir schliesslich zu der Ansicht gelangten, dass die Dichlortoluole bislang immer ein Gemisch isomerer Produkte darstellten. Es ist uns eine völlige Trennung der Dichlortoluole noch nicht gelungen, doch haben wir auf folgendem Wege die denselben entsprechenden Dichlorbenzoesäuren getrennt. Zunächst wurde zur Darstellung der Dichlorbenzoesäuren das Verfahren von Beilstein und Kuhlberg³⁾ eingeschlagen: Ueberführung in Dichlorbenzotrichlorid ($C_6H_3Cl_2CCl_3$) durch Chloriren des Dampfes von Dichlortoluol, und Ueberführung des Dichlorbenzotrichlorids durch Erhitzen mit Wasser auf 190—200° in Dichlorbenzoesäure:



Doch schon das Dichlorbenzotrichlorid erwies sich als verschieden von dem Dichlorbenzotrichlorid Beilstein's und Kuhlberg's. Letztere beschreiben es als eine bei 273° siedende Flüssigkeit, die das spezifische Gewicht 1.587 bei 21° besitzt. Wir erhielten jedoch bei gleicher Behandlung eine Flüssigkeit, die von 273—280° siedete und aus der sich nur durch lange fortgesetztes Fractioniren eine Portion einer bei 273° siedenden Substanz isoliren liess. Spezifisches Gewicht gefunden 1.5829 bei 16° (53.2180; 41.0304; 20.1245). Diese Angaben stimmen allerdings mit den ihrigen, aber die höher siedende Substanz (um 280°) ergab die gleiche Zusammensetzung: 0.3328 Grm. Substanz gaben 0.9040 Grm. AgCl = 67.16 pCt. Cl ($C_7H_3Cl_3$ verlangt 67.11 pCt. Cl.). Eine vollständige Trennung von dem um ca. 7° niedriger siedenden Dichlorbenzotrichloride ist noch nicht bei dem uns bislang zu Gebote stehenden Mengen gelungen. Beilstein und Kuhlberg haben nun dieses neue Isomere auch aller Wahrscheinlichkeit nach unter Händen gehabt, aber als Verunreinigung des Dichlorbenzotrichlorides durch Fractionirung beseitigt. Dadurch erklären sich die Schwierigkeiten, welche sich ihnen bei der Darstellung ihrer Dichlorbenzoesäure darboten, indem sie geringe Mengen der isomeren Dichlorbenzoesäure daneben erhielten. Wir erhitzen zu-

¹⁾ Pyknometergewicht (+ Substanz, + H_2O , leer).

²⁾ Liebig's Annalen 160 (813).

³⁾ Liebig's Annal. 152 (226).

nächst das Dichlorbenzotrichlorid vom Siedepunkt 280° (ca.) mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 190°, verwandelten die Säuren in die Bariumsalze, und erhielten so, nachdem sich zunächst eine geringe Menge des Bariumsalzes α , welches schon Beilstein und Kuhlberg beschrieben haben, ausschied, durch weiteres Eindampfen der wässerigen Lösungen, eine beträchtliche Menge eines neuen Bariumsalzes, das einer β -Säure vom Schmelzpunkt um 122° entsprach. Dasselbe scheidet sich in kugligen Krystallaggregaten aus der wässerigen Lösung ab. Die daraus gewonnene Säure hat die Zusammensetzung $C_7H_4Cl_2O_2$:

- I. 0.1458 Grm. Substanz gaben 0.2194 Grm. AgCl = 37.22 pCt. Cl;
 II. 0.1681 Grm. Substanz gaben 0.2539 Grm. AgCl = 37.34 pCt. Cl;
 berechnet: 37.17 pCt. Cl.

Ihre Salze werden näher untersucht werden; sie scheint mit der Dichlorbenzoësäure identisch zu sein (Schmelzpunkt 126°), welche Beilstein u. Kuhlberg aus dem Aldehyd der Dichlorbenzoësäure¹⁾ vom Schmelzpunkt 201° erhielten. Schon diese Entstehungsweise wäre schwer verständlich ohne die Annahme, dass auch die genannten Autoren zwei isomere Dichlortoluole unter Händen hatten. Bei dieser Annahme jedoch ist es leicht erklärlich, wie aus 2 isomeren Dichlortoluolen zwei isomere Dichlorbenzylchloride und 2 isomere Dichlorbenzotrichloride sich bilden. Nun liess sich aus den Dichlorbenzylchloriden der Aldehyd der Säure vom Schmelzpunkt 126° durch seine Krystallisirbarkeit leichter darstellen und isoliren, während von den aus Dichlorbenzotrichloriden dargestellten Dichlorbenzoësäuren sich die vom Schmelzpunkt 201° leichter reinigen liess, weil ihr Barytsalz schwer löslich ist. Aus Parachlortoluol können, wenn ihm die Stellung 1, 4 gehört, nur 2 Dichlortoluole und demnach nur 2 Dichlorbenzoësäuren entstehen. Die bei 201° schmelzende Säure hat nach ihrer doppelten Entstehungsweise aus Parachlortoluol und Metachlorbenzoësäure die Stellung 1, 3, 4 und ist eine Metaparachlorbenzoësäure demnach muss die neue bei circa 122° schmelzende Säure eine Orthoparachlorbenzoësäure 1, 2, 4 sein. Ausserdem ist von den 6 überhaupt möglichen nur noch eine dritte Dichlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt 156° bekannt geworden, welche Claus und Pfeiffer²⁾ zuerst beim Chloriren der Benzoësäure erhielten, und die nach Beilstein³⁾ auch aus Orthochlorbenzoësäure entsteht; demnach kommt ihr wahrscheinlich die Formel einer Metorthochlorbenzoësäure zu (1, 2, 3 oder 1, 2, 5).

¹⁾ Loco citato.

²⁾ Diese Berichte VII, 13.

³⁾ Ibidem.

Trichlortoluole.

Bislang war nur ein festes Trichlortoluol von Limpricht¹⁾ beobachtet; es schmilzt bei 73 und siedet bei 235°. Nach Jannasch²⁾ liefert es Trichlorbenzoesäure vom Schmelzpunkt 163°. Dieses Produkt erhielten wir in reichlicher Menge, daneben jedoch eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 237°, die beim längeren Stehen in der Kältemischung keine Krystalle mehr absetzte. Sie erwies sich durch Analyse als Trichlortoluol (gefunden 54.7 pCt. Cl; berechn. 54.5 pCt. Cl; 0.1148 Grm. Subst. gaben 0.2544 Ag Cl) und hatte das spec. Gewicht 1.4093 bei 19°.5 (13.416; 11.390; 6.431). Ob dieses Produkt einheitlich ist, wird sich durch die Untersuchung der daraus entstehenden Trichlorbenzoesäure ergeben. Naquet³⁾ und Limpricht⁴⁾ beschreiben eine Flüssigkeit vom Siedep. 240°, die sie beim Chloriren nicht gekühlten Toluols erhielten, und deren Analyse dieselbe Zusammensetzung ergibt. Naquet erhielt beim Erhitzen derselben mit alkoholischem Kali das Kaliumsalz der Benzoesäure, hatte es also mit einem, Benzotrichlorid enthaltenden Gemische zu thun. Limpricht wird das Dichlorbenzylchlorid (Siedep. 241°) unter Händen gehabt haben, da bei seiner Chlorirungsweise Benzyl-derivate nicht ausgeschlossen waren.

Die Untersuchung des flüssigen Trichlortoluols beschäftigt uns soeben, vermuthlich werden wir aus demselben eine Trichlorbenzoesäure erhalten, welche die Constitution des neuen Trichlortoluols aufklärt. Es sind bis jetzt nur zwei Trichlorbenzoesäuren bekannt, deren eine (Schmelzpunkt 163°) von Jannasch⁵⁾ aus Trichlortoluol und von Beilstein⁶⁾ aus Benzoesäure erhalten wurde, die zweite (Schmelzpunkt 309°) von Salkowaky⁷⁾ aus Chrysanissäure.

Mit der Veröffentlichung dieser zum Theil unvollendeten Versuche würden wir noch gezögert haben, wenn nicht ein gemeinsames Weiterarbeiten durch die Militärflicht des Einen von uns verhindert wäre. Die Arbeit wird indessen im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden.

Karlsruhe, 26. October 1875.

¹⁾ Liebig's Annal. 189 (303).

²⁾ Liebig's Annal. 142 (300).

³⁾ Liebig's Annal. Suppl. II, 248, 249, 258.

⁴⁾ Ibidem 129 (326).

⁵⁾ Liebig's Annalen 142, 301.

⁶⁾ Ibidem 152, 235.

⁷⁾ Ibidem 168, 27.

403. B. Aronheim: Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzylchlorid.

(Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnik. zu Karlsruhe.)

In der Absicht, auf diesem Wege zur Darstellung von Quecksilberbenzyl zu gelangen, liess ich Natriumamalgam auf Benzylchlorid einwirken. Obgleich Dreher und Otto dies vergeblich versucht hatten, hoffte ich unter veränderten Bedingungen dieses Ziel zu erreichen. Erhitzt man jedoch Benzylchlorid mit einprocentigem Natriumamalgam auf 110° — 120° längere Zeit im Oelbade, so entweichen Salzsäuredämpfe, und das Reactionsprodukt enthält neben unverändertem Benzylchlorid Stilben und hochsiedende Oele, die bei 300° zu sieden beginnen und sich frei von Quecksilber erweisen. Das Stilben wurde an der charakteristischen Form seiner lanzettförmig zugespitzten, zolllangen Nadeln, dem Schmelzpunkt (120°), und an der Bildung des in Aether schwerlöslichen Bromides erkannt. Es lässt sich indessen auf diese Weise schwerlich mehr als ein Procent des angewandten Benzylchlorids in Stilben verwandeln, und es scheint dabei die Menge des angewandten Natriumamalgams ohne Einfluss zu sein; nur ist man gezwungen, kleine Mengen desselben von Zeit zu Zeit nachzuführen, um die Reaction zu beschleunigen. Es zeigt sich nämlich, dass durch secundäre Zersetzung des HCl ein Theil des Amalgams unter Bildung von Chlornatrium zersetzt wird. Beim Versuche, die Reaction so weit zu treiben, dass kein Chlorwasserstoff mehr entweicht, hinterbleibt im Kolben ein zähes Pech, aus welchem kein charakterisirter Körper durch Destillation oder Extraction zu isoliren ist. So interessant auch die Erscheinung sein mag, dass eine Chlorwasserstoffentwicklung durch Natriumamalgam erzeugt werden kann, so ist doch der tiefere Einblick in den Verlauf der Reaction durch die Bildung der unerquicklichen Nebenprodukte zu sehr erschwert, um jetzt eine Erklärung des Vorgangs zu versuchen.

Karlsruhe, 26. October 1875.

404. Peter Griess: Ueber eine neue Synthese des Betains (Oxyneurin).

(Eingegangen am 1. Novbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bekanntlich kann das Betain als dreifach methylirtes Glycocoll: $C_2H_5(OH_3)_3NO_2$ aufgefasst werden. Ich habe von dieser Ansicht ausgehend dieselbe durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine alkalische Lösung von Glycocoll darzustellen versucht, also in ähnlicher Weise wie ich die trimethylirte Amidobenzoësäure¹⁾ erhielt, und es ist mir

¹⁾ Diese Ber. VI, 586.

dieses auch sofort gelungen. Man verfährt dabei wie folgt: 1 Atom Glycocoll wird in überschüssiger concentrirter Kalilauge gelöst, darauf etwas mehr als 3 Atome Jodmethyl und dann soviel Methylalkohol zugefügt, dass eine gleichartige Mischung entsteht. Ueberlässt man diese nun sich selbst, so tritt alsbald Erwärmung derselben ein, und nach und nach geht ihre anfangs stark alkalische Reaction in eine entschieden saure über. Sobald dieser Zeitpunkt eingetreten, ist es nöthig, die Mischung aufs neue durch etwas concentrirte Kalilauge alkalisch zu machen, und dieses so oft zu wiederholen, bis schliesslich, selbst auch nach einem weiteren Zusatz von Jodmethyl, die alkalische Reaction nicht mehr aufgehoben wird. Um nun das gebildete Betain abzuscheiden, kann man, im Falle man nur mit kleinen Quantitäten arbeitet, sich sehr zweckmässig des folgenden Verfahrens bedienen. Man neutralisirt mit Jodwasserstoffsäure, entfernt darauf den Methylalkohol durch Destillation im Wasserbade, verdünnt den Rückstand mit etwas Wasser, und setzt dann eine Auflösung von Jod in Jodwasserstoffsäure zu. Der sofort entstehende, aus schwarzbraunen, glänzenden Nadelchen bestehende Niederschlag stellt ein Perjodid des Betains dar, welches, nachdem man es von der Mutterauge getrennt und tüchtig mit Wasser gewaschen hat, vollkommen rein ist. Wird nun dieses Perjodid in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, so verwandelt es sich in jodwasserstoffsaurer Betain, aus welchem letzterem sich nach bekannten Methoden die übrigen Verbindungen dieser Base, sowie auch diese selbst im freien Zustande darstellen lassen. Aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt, erhielt ich sie in zerfliessenden, glänzenden Blättchen, Ihr salzsaures Salz bildete schöne, in Wasser leicht lösliche, luftbeständige Tafeln, deren Analyse der Formel $C_5H_{11}NO_2, HCl$ entsprach. Das Gold-doppelsalz krystallisirte in schwerlöslichen, goldglänzenden Blättchen von der Zusammensetzung $C_5H_{11}NO_2, HClAuCl_2$.

Das Betain wurde bekanntlich fast gleichzeitig von den Herren Scheibler und Liebreich entdeckt. Ersterer¹⁾ fand es natürlich gebildet im Saft der Zuckerrüben vor, wogegen es Hr. Liebreich²⁾ als secundäres Zersetzungsprodukt des als Protagon bezeichneten Gehirnbestandtheils erhielt, und ihm den Namen Oxynurin beilegte. Beide Chemiker stellten es später auch synthetisch dar, durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Trimethylamin. Vergleicht man die Beschreibung, welche dieselben von ihrer Base gegeben haben, mit den Angaben, welche ich in dem Obigem über die von mir dargestellte Verbindung machte, so kann die Identität beider Körper wohl nicht bezweifelt werden.

¹⁾ Diese Ber. II, 292 und III, 155.

²⁾ Diese Ber. II, 12 und 167 und III, 161.

405. Moritz Traube: Berichtigung.

(Eingegangen am 1. Novbr.; verles in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor Kurzem hat Hr. Meusel, ein hiesiger Chemiker, einige Versuche in den Comptes rendus¹⁾ veröffentlicht, durch die er u. A. zu nachstehenden Schlussfolgerungen gelangt:

1) Die Bakterien bewirken die Uebertragung des Sauerstoff's selbst dann, wenn er in chemischen Verbindungen enthalten ist.

2) Dadurch ist unzweifelhaft auch die Andeutung eines neuern Gesichtspunkts gegeben, von welchem aus man das Studium der Fäulniss der Vegetabilien betrachten kann.

Diese Schlussfolgerungen sind beide nicht neu. Ich habe in einer schon vor geraumer Zeit erschienenen Arbeit²⁾ nachgewiesen, dass das Hefeferment sowohl, als die Fäulnissfermente (als Träger des letzteren sind nach den Untersuchungen von Pasteur die Bakterien zu betrachten) Sauerstoff, der bereits chemisch gebunden ist, auf andere Körper zu übertragen im Stande sind, und habe ich überhaupt a. a. O. eine auf das eigenthümliche Verhalten der Fermente zum Sauerstoff gestützte Theorie der Gährung und Fäulniss gegeben.

Breslau, October 1875.

403. Ira Remsen: Ueber das Produkt der Einwirkung von Kalium auf bernsteinsaures Aethyl.

(Eingegangen am 1. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer früheren Notiz³⁾, welche ich im October vorigen Jahres niederschrieb und welche im Februar dieses Jahres im Druck erschien, habe ich einige vorläufige Beobachtungen beschrieben, die ich über den durch Einwirkung von Kalium auf bernsteinsaures Aethyl entstehenden Körper gemacht hatte. Ich habe mir auch in derselben Notiz die weitere Untersuchung diese Körpers vorbehalten. In dem 14. Hefte dieser Berichte, welches ich heute erhalten habe, finde ich nun, dass eine Untersuchung dieses Körpers auch in Wislicenus' Laboratorium von Herrmann begonnen, und dass einige Resultate schon erhalten worden sind. Ich fühle mich daher veranlasst meine bisher gemachten Beobachtungen kurz zusammenzufassen. Zuerst aber erlaube ich mir eine Erklärung zu geben, wie ich scheinbar in das Feld des Hrn. Wislicenus gerathen bin. Als ich die Untersuchung des

¹⁾ 1875. Bd. 81, S. 533.

²⁾ Moritz Traube: Theorie der Fermentwirkungen. 1858. (Berlin, Dümmler), und ein Auszug davon in Poggend. Ann. 1858, Bd. 103, S. 331.

³⁾ American Journal of Science and Arts. Vol. IX, Febr. 1875, p. 120.

fraglichen Körpers aufnahm, glaubte ich nicht, dass er zu der Klasse von Verbindungen gehört, welche Wislicenus gegenwärtig so fleissig untersuchen lässt. Er schien mir allein dazustehen, und ich wollte gern etwas mehr von ihm wissen. Ich habe ihn deshalb dargestellt und habe auch verschiedene Versuche damit ausgeführt, um seinen chemischen Charakter näher kennen zu lernen, und wo möglich seine Constitution zu erforschen. Meine Versuche erlauben mir noch nicht mit Sicherheit den Schluss zu ziehen, den Hr. Wislicenus gezogen hat, nämlich, dass der Körper Succinylbernsteinsäureester sei. Ich glaube aber hierdurch gezeigt zu haben, dass ich nicht absichtlich in das Gebiet eines anderen Chemikers gedrungen bin und lasse nun die Beschreibung meiner Versuche folgen.

Die Darstellung des Körpers gelang sehr leicht und seine Eigenschaften waren dieselben, die von v. Fehling ursprünglich angegeben wurden. Nur den Schmelzpunkt fand ich bei 128° anstatt bei 138° , wie er von v. Fehling gefunden wurde. Er krystallisiert in schönen, flachen Nadeln, die oft eine beträchtliche Länge haben. Er ist beinahe farblos, doch ist ein Stich ins Gelb nicht wegzuschaffen.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung der Verbindung entsteht ein voluminöser, rother Niederschlag, welcher in Wasser sehr leicht löslich ist. Aus der wässrigen Lösung fällt Salzsäure eine weisse Substanz, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich ist. Diese Substanz erwies sich als die ursprüngliche Verbindung. Derselbe rothe Niederschlag entsteht beim Zusammenbringen von alkoholischen Lösungen von der Verbindung und Natronhydrat, und ein ähnlicher Niederschlag, wenn Kalihydrat statt Natronhydrat angewandt wird.

Natriumverbindung. Diese Verbindung wurde durch Zusammenbringen von alkoholischen Lösungen von dem ursprünglichen Körper und Natronhydrat dargestellt. Sie fällt als ein prachtvoller, rother Niederschlag gleich heraus. Dieser Niederschlag besteht aus mikroskopischen Nadeln, welche abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen beim Trocknen die Farbe von roth zu gelb verändern, doch scheint es, als ob dieser Farbenwechsel nicht von einer chemischen Veränderung begleitet ist. Die Analysen ergaben folgende Resultate: I. 0.201 Grm. Substanz gaben 0.08 Grm. $\text{Na}^2\text{SO}^4 = 0.0259$ Grm. Na = 12.89 pCt. Na. II. 0.1202 Grm. Substanz gaben 0.048 Grm. $\text{Na}^2\text{SO}^4 = 0.0155472$ Grm. Na = 12.93 pCt. Na. Die Formel $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{Na}^2\text{O}^6 + 4\text{H}^2\text{O}$, verlangt 12.38 pCt. Na, und ist danach als die richtige anzusehen. Beim Kochen dieser Verbindung mit wenig Natronhydrat entsteht Bernsteinsäure.

Bariumverbindung. Setzt man eine Lösung des Körpers mit H^2O^2 zu Barytwasser, so entsteht ein schöner, rosenrother Niederschlag, der der Natriumverbindung ähnlich sieht. Dieser wurde

durch Auswaschen mit heissem Wasser schnell von Barytwasser und dann durch Kochen mit Alkohol von unverbundenem $C^{12}H^{16}O^6$ befreit. Er wurde dann getrocknet und analysirt. Beim Trocknen veränderte sich die Farbe wie bei der Natriumverbindung. 0.1904 Grm. Substanz gaben 0.1085 Grm. $BaSO^4 = 0.063798$ Grm. Ba = 33.51 pCt. Ba. Die Formel $C^{12}H^{16}BaO^6 + H^2O$ verlangt 33.50 pCt. Ba. Diese Verbindung ist sehr beständig. Sie lässt sich mit Wasser und mit Alkohol kochen ohne Zersetzung zu erleiden. Durch Säuren aber wird sie ebenso wie die Natriumverbindung zersetzt, indem der Körper $C^{12}H^{16}O^6$ herausfällt.

Calciumverbindung. Wendet man statt Barytwasser Kalkwasser an, so entsteht auch ein Niederschlag, welcher aber eine schöne Citronenfarbe besitzt. Dieser wurde in derselben Weise gereinigt wie der Barytniederschlag. Die Analyse gab folgende Zahlen: 0.21722 Grm. Substanz gaben 0.0937 Grm. $CaSO^4 = 0.0275$ Grm. Ca = 12.67 pCt. Ca. Die Formel $C^{12}H^{16}CaO^6 + H^2O$ verlangt 12.82 pCt. Ca. Diese Verbindung ist ebenso beständig wie die Bariumverbindung und gleicht dieser in jeder Hinsicht.

Magnesiumverbindung. Ich hatte oben gefunden, dass wenn der Körper $C^{12}H^{16}O^6$ mit Magnesia gekocht wird, eine purpurfarbene Verbindung entsteht. Ich hatte sie aber noch nicht im Zustande der Reinheit erhalten, und natürlich auch nicht analysirt. Diese wird wohl dieselbe Verbindung sein, welche Wislicenus beschreibt, obwohl Herrmann letztere auf andere Weise erhalten hat.

Seit einiger Zeit bin ich ferner mit der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf den Körper $C^{12}H^{16}O^6$ beschäftigt, und, obwohl ich noch nicht im Stande bin irgend etwas ganz Bestimmtes darüber zu sagen, führe ich die Resultate doch an.

Phosphorsuperchlorid wirkt energisch auf den Körper ein, und es entwickeln sich dabei Ströme von Salzsäure. Erhitzt man, um die flüchtigen Phosphorverbindungen abzutreiben und setzt dann Wasser zu, so zersetzt sich das Chlorid, und der Körper $C^{12}H^{16}O^6$ wird zurückgebildet. Wenigstens entsteht dadurch eine feste Substanz, welche in Wasser unlöslich ist, sich aber aus Alkohol umkrystallisiren lässt und bei 128° schmilzt. Versucht man das Chlorid durch Destilliren zu reinigen, so erleidet es Zersetzung, und indem eine kleine Menge Flüssigkeit überdestillirt, bleibt viel schwarzer, fester Rückstand im Kolben zurück. Die überdestillirte Flüssigkeit zersetzt sich gleich mit Wasser und liefert eine feste, krystallinische Substanz, deren Natur mir bis jetzt nicht näher bekannt ist. Das überdestillirte Chlorid scheint nicht Succinylchlorid zu sein, denn wird es in eine Kältemischung gebracht, so bleibt es flüssig, während das Succinylchlorid doch fest werden sollte. Das zuerst entstandene Chlorid wurde

sehr lange, aber nicht sehr hoch erhitzt, um die Phosphorverbindungen womöglich vollständig abzutreiben. Beim Erkalten wurde es nun fest und bleibt durchscheinend. Es zeigte keine Spur von Krystallisation. Es schmolz verhältnissmässig leicht. Ich habe eine Analyse dieser Verbindung gemacht und habe 24.52 pCt. Cl darin gefunden, während ein Körper von der Formel $C^{12}H^{14}O^4Cl^2$ 24.23 pCt. Cl verlangt. Da es aber möglich ist, dass das Chlorid schon durch das Erhitzen eine theilweise Zersetzung erleidet, kann ich vorläufig kein grosses Gewicht auf diese Analyse legen. Die bisher erhaltenen Resultate sind der Art, dass sie zu weiterer Untersuchung einladen, und da ich so weit gegangen bin, werde ich die Versuche mit Phosphorchlorid sobald als möglich zu Ende führen.

Von den Resultaten anderer Versuche die ich angestellt habe, erwähne ich folgende.

1. Chloracetyl übt keine Wirkung auf den Körper aus, wie zu erwarten war.

2. Ammoniak wirkt nicht ein, weder in wässriger noch in alkoholischer Lösung.

3. Wasserstoff im Entstehungszustand (aus Zinn und Salzsäure) wirkt nicht ein.

4. Eine Lösung von übermangansaurem Kalium, sowie verdünnte Salpetersäure, oxydiren den Körper sehr langsam. Die Produkte habe ich noch nicht untersucht.

5. Mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150° erhitzt, wird der Körper zersetzt. Die Produkte der Zersetzung sind Alkohol und eine feste, weisse, krystallinische Substanz, welche ich für Bernsteinsäure halte, obwohl ich sie nicht genau untersucht habe.

Zum Schluss nur ein Wort über die weitere Ausführung dieser Versuche. Ich glaube, dass ich mir durch meine erste Publication über diesen Gegenstand das Recht erworben habe, die Untersuchung des Fehling'schen Körpers zu Ende zu führen. Sollte aber Hr. Wislicenus jetzt im Stande sein gute Beweise für die von ihm aufgestellte Formel des Körpers beizubringen, bin ich bereit, die Untersuchung gleich fallen zu lassen. Die Versuche von Herrmann beweisen eine solche Formel jedenfalls nicht, und meine Versuche auch nicht. Im Gegentheil spricht der oben erwähnte Versuch mit Phosphorsuperchlorid gegen die Formel von Wislicenus, wie auch gegen die Ansicht von Geuther¹⁾, dass der Körper Dibernsteinsäureäther oder auch Diäthylendibernsteinsäure sei. Ich werde also einstweilen meine Versuche mit Phosphorsuperchlorid fortsetzen.

William's College, Vereinigte Staaten, 18. October 1875.

¹⁾ Zeitschrift für Chemie, 1866, p. 5.

407. Ira Remsen: Bildung der Paratoluylsäure aus Paratoluol-sulfosäure.

(Eingegangen am 1. November; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ich habe früher gezeigt, dass beim Schmelzen eines Gemisches von parasulfobenzoësaurem Kali und Ameisensaurem Natron Terephtalsäure entsteht. Dabei entstand keine Spur der isomeren Phtalsäuren, wenigstens habe ich mit der grössten Sorgfalt umsonst danach gesucht. Diese Umwandlung, die allerdings sehr nahe lag, war doch von Interesse insofern sie ohne molekulare Umlagerung vor sich ging. Vorher war die Meyer'sche Reaction nur auf Körper der Metareihe mit Erfolg angewandt worden, und es blieb die Frage, ob bei dieser Reaction wirklich eine directe Substitution der vorhandenen Gruppen durch Carboxyl stattfände. Die erwähnte Bildung der Terephtalsäure zeigte mit ziemlicher Gewissheit, dass in einem Falle eine directe Substitution der Sulfogruppe wirklich stattfindet. Es schien mir aber immerhin von Wichtigkeit, diese Reaction noch weiter zu führen, um, wo möglich, die Anzahl der Fälle zu vergrössern, in denen bei Anwendung derselben keine molekulare Umlagerung eintritt. Von einem solchen Falle möchte ich jetzt sprechen, von der Umwandlung der Paratoluol-sulfosäure in Paratoluylsäure.

Reines paratoluolsulfosaures Kali wurde mit der gleichen Menge Ameisensauren Natrons gemischt, und die Masse dann unter beständigem Umrühren zum Schmelzen erhitzt. Es zeigten sich alle die Erscheinungen, die von Meyer erwähnt werden, und von mir nachher auch beobachtet worden sind. Höchst unangenehm riechende Dämpfe werden entwickelt, und die Masse wurde immer dunkler und dunkler, bis sie beinahe schwarz war. Gegen Ende der Operation entwickelten sich brennbare Dämpfe, welche am oberen Theile des Tiegels brannten. Das Ganze wurde nun abgekühlt und dann mit Wasser behandelt. Mit Ausnahme eines kleinen, schwarzen Rückstandes löste sich das Gemisch ganz auf unter Bildung einer klaren Lösung. Diese wurde mit Schwefelsäure behandelt, bis sie eine saure Reaction zeigte, die Lösung wurde nun mit Aether geschüttelt, bis letzterer keine feste Substanz mehr auszog. Beim Abdestilliren des Aether blieb ein beinahe farbloser, fester Rückstand in dem Kolben zurück, welcher die Eigenschaften einer Säure besass. Er war in kochendem Wasser verhältnissmässig leicht löslich, und aus der wässrigen Lösung setzte er sich beim Abkühlen in mikroskopischen Nadeln ab. Diese sublimirten leicht, und wurden durch Sublimation in schönen, flachen Nadeln erhalten. Die reine Substanz schmolz momentan bei 176° . Sie wurde in das Bariumsalz verwandelt, und daraus wieder gefällt. Der Schmelzpunkt wurde wieder ganz genau bei 176° gefunden.

Obwohl die erwähnten Eigenschaften die Substanz als Paratoluylsäure charakterisiren, würde die Identität durch folgenden Versuch strenger bewiesen. Die Säure wurde mit dem gewöhnlichen Oxydationsgemisch (saures chromsaures Kali, Schwefelsäure und Wasser) behandelt. Nach kurzem Kochen schied sich ein unlösliches Pulver ab, welches abfiltrirt, gewaschen und getrocknet, alle Eigenschaften der Terephthalsäure zeigte. Es war in heissem sowohl, wie in kaltem Wasser unlöslich und schmolz nicht, sondern sublimirte vor der Flamme in einer Capillarröhre.

Durch verschiedene Uebergänge ist die Constitution der Paratoluolsulfosäure bestimmt und wir wissen eben so sicher, wie wir irgend etwas von der Isomerie der Benzolkörper wissen, dass Paratoluolsulfosäure zu derselben Reihe gehört, wie die Terephthalsäure. Wir wissen auch ferner mit derselben Sicherheit, dass Paratoluylsäure und Terephthalsäure zu derselben Reihe gehören. Es folgt also mit der ganzen Sicherheit, die uns bis jetzt möglich ist, dass in der besprochenen Umwandlung eine directe Substitution der Sulfogruppe durch Carboxyl stattgefunden hat. Die Paratoluylsäure war das einzige Produkt der Reaction, und konnte ich durchaus keine Spur einer anderen Säure entdecken, obgleich ich alle Sorgfalt anwandte, um fehlerhafte Beobachtungen in dieser Hinsicht auszuschliessen.

Die Resultate dieses Versuches sind geeignet, die Meyer'sche Reaction zu bestätigen, aber es versteht sich von selbst, dass der Beweis für die allgemeine Gültigkeit noch lange nicht gegeben ist. Es sind gerade zwei Gründe, sie nicht zu schnell als unfehlbar anzusehen: 1) die Thatsache, dass die Reaction eine hohe Temperatur erfordert; und 2) dass die Ausbeute unter den besten Bedingungen eine schlechte ist.

Was den ersten Grund betrifft, so glaube ich, dass die Reaction mit ameisensaurem Kali eine ebenso hohe Temperatur erfordert, wie die mit Kalihydrat, und da es jetzt bewiesen ist, dass letztere, in Folge der hohen Temperatur, wie es scheint, in einigen Fällen nicht normal verläuft, so muss man die Resultate der ersteren mit besonderer Vorsicht betrachten. Dass eine schlechte Ausbeute erlangt wird, ist vielleicht durch die hohe Temperatur bedingt; was auch die Ursache sein mag, bei glatt verlaufenden Reactionen müsste man bessere Resultate erwarten.

William's College, Vereinigte Staaten, 18. October 1875.

408. Ira Remsen: Berichtigung.

(Eingegangen am 1. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bezüglich der Entgegnung des Hrn. Böttlinger im 14. Hefte der Berichte, welches mir heute zugekommen ist, brauche ich nur zu sagen, dass ich niemals die Ansicht gehabt habe, dass durch die Oxydation der Toluolsulfosäure eine andere Säure entstehe, welche zu gleicher Zeit zerstört werde. Eine solche Ansicht halte ich, ebenso wie Herr Böttlinger, für Unsinn. Wie er dies aus meinen Worten hat herauslesen können, ist mir unbegreiflich. In meiner ersten Notiz¹⁾ heisst es wörtlich: „Damals zog ich den Schluss, dass die Orthotoluolsulfosäure sehr schwer von dem Oxydationsgemisch angegriffen, und wenn die Oxydation erreicht, die Säure vollständig verbrannt wird.“ Was ich damit sagen wollte, scheint mir immer noch klar zu sein. Ich wollte natürlich sagen, dass die Orthotoluolsulfosäure selbst verbrannt wird, wenn überhaupt irgend eine Oxydation derselben erreicht wird.

Aus seinen Discussionen glaube ich, dass Hr. Böttlinger meine Worte anders verstanden hat, obwohl er sich in der Einleitung zu der Discussion nicht sehr klar ausdrückt. Er sagt: „Was nun die neuesten Bemerkungen Remsen's anlangen, so bestreitet er durch dieselben die Oxydationsfähigkeit der Toluolsulfosäure, resp. stellt den Satz auf, dass diese Säure sehr schwer oxydirt und wenn gebildet, sofort zerstört werde. Es sind dies zwar nicht seine eigenen Worte, aber der Sinn, der darin liegt.“ Dies sind allerdings nicht meine eigenen Worte. Was wird gebildet und was zerstört?

Das Uebrige der Entgegnung des Hrn. Böttlinger liefert den Beweis, dass meine erste „Bemerkung“ vollständig gerechtfertigt war. Hiermit aber bin ich mit dieser kleinen Streitigkeit fertig, denn ich glaube nicht, dass es von Nutzen sein könne, sie in die Länge zu ziehen.

William's College, Vereinigte Staaten, 18. October 1875.

409. Ira Remsen und M. S. Southworth: Ueber die Einwirkung von Ozon auf Kohlenoxyd.

(Eingegangen am 1. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Unter den sogenannten ungesättigten Verbindungen ist das Kohlenoxyd eine der merkwürdigsten Beispiele. Wenn wir die Hypothese der constanten Valenz annehmen, so muss die Verbindung CO freie Affinitäten besitzen, oder, wie einige Chemiker glauben, müssen die

¹⁾ Diese Berichte VIII, 878.

zwei Affinitäten des Kohlenstoffatoms, welche durch das Sauerstoffatom nicht gesättigt sind, eine Wirkung auf einander ausüben. Von doppelter Bindung kann hier keine Rede sein, denn, wenn wir überhaupt etwas von chemischen Formeln wissen, wissen wir, dass die Formel des Kohlenoxyds CO ist, und nicht etwa C^2O^2 oder ein mehrfaches derselben.

Nehmen wir auf der anderen Seite die Hypothese der wechselnden Valenz an, indem wir glauben, dass die Valenz von Umständen abhängt, so suchen wir umsonst nach Umständen, die in dem einen Fall bedingen, dass der Kohlenstoff zweiwerthig sein sollte, in dem anderen vierwerthig. Ein Unterschied in der Temperatur bedingt den Unterschied in der Valenz gewiss nicht. Das Kohlenstoffatom ist sicher vierwerthig gegen Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur und unter anderen gewöhnlichen Umständen. Wie sollen wir sonst die Bildung der Kohlensäure bei der Fäulniss, der Gährung u. s. w. erklären? Bei hoher Temperatur ist aber das Kohlenstoffatom ebenso sicher vierwerthig.

Dass Kohlenoxyd freie Affinitäten besitzt, scheint die verhältnissmässig leichte Aufnahme von Chlor durch dasselbe zu zeigen. Aber wenn wir die Existenz dieser freien Affinitäten in Kohlenoxyd aus diesem Versuch ableiten, so haben wir mehr Grund freie Affinitäten in Aethylen anzunehmen, denn dieses Gas verbindet sich viel leichter mit Chlor als Kohlenoxyd es thut.

Diese Betrachtungen zeigen, wie wir glauben, dass die Natur des Kohlenoxyds bis jetzt so ziemlich im Dunkel gehüllt ist. Vor Allem stellt sich die Frage: In wie fern sind wir berechtigt das Kohlenoxyd als einen mit freien Affinitäten begabten Körper anzusehen?

Wenn wir ganz ohne Vorurtheile diese Frage zu beantworten suchen, so sehen wir, dass der Hauptversuch, der die Existenz der freien Affinitäten in Kohlenoxyd beweisen soll, der oben erwähnte Versuch mit Chlor ist. Der Sauerstoff verbindet sich nicht mit Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur. Dies ist leicht zu verstehen, denn um die Bindung von CO und O zu bewirken, muss das Sauerstoffmolekül in Atome zerlegt werden. Ein interessanter Versuch in diesem Zusammenhange ist von E. Ludwig¹⁾ ausgeführt worden, der gezeigt hat, dass Kohlenoxyd durch Chromsäure bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt wird. In diesem Falle ist das Kohlenoxyd activ genug, um das eine Sauerstoffatom der Chromsäure abzuspalten und zu binden.

Wir haben nun einen ähnlichen Versuch ausgeführt und haben dabei ein anderes und unerwartetes Resultat erhalten. Es schien uns von Interesse zu sein, zu wissen, ob bei gewöhnlicher Temperatur

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 162, 47.

das Kohlenoxyd durch Ozon in Kohlensäure verwandelt werde. Nach den Vorstellungen, die wir uns über die Natur des Kohlenoxyds und des Ozons machen, war diese Verwandlung mit ziemlicher Sicherheit vorauszusagen. Besonders war dies der Fall, wenn wir den Versuch von Ludwig in Betracht ziehen, denn gewöhnlich giebt das Ozon sein Atom Sauerstoff mit grösserer Leichtigkeit ab als die Chromsäure. Allein der Versuch hat das unerwartete Resultat gegeben, dass Ozon das Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydirt.

Zwei sehr sorgfältige Versuche wurden ausgeführt. Reines Kohlenoxyd, vollkommen frei von Kohlensäure wurde zuerst in einem Gasometer aufgefangen und von der einen Seite durch Kalilauge und durch zwei Kalkwasser enthaltende Cylinder in einen Kolben geführt. Von der anderen Seite wurde dann ein Strom von Sauerstoff durch Kalihydrat und Kalkwasser und dann durch eine Röhre¹⁾, die zur Ozonbildung diente, auch in denselben Kolben geführt. Dieser Kolben war mit einem dreimal durchbohrten Kork versehen. In der dritten Oeffnung war eine Glasröhre, aus welcher das Gasgemisch und etwa gebildete Kohlensäure entweichen musste. Das entweichende Gas wurde in einen Cylinder mit wenig Kalkwasser geleitet, welches vor der Einwirkung der Luft geschützt war. Wenn dann der Apparat in Gang gesetzt wurde, musste sich das Kalkwasser in dem Cylinder trüben, wenn CO^2 gebildet wäre. Dies geschah aber nicht, obwohl wir das Durchleiten der Gase einige Stunden fortsetzten.

In dem zweiten Versuch wurden die Bedingungen etwas abgeändert. Der Kolben, in dem die zwei Gase in dem ersten Versuch zusammentrafen, wurde durch zwei grosse Ballons ersetzt und diese wurden der Einwirkung des directen Sonnenlichtes ausgesetzt. Langsame Ströme der zwei Gase wurden nun wieder durch den Apparat geleitet, allein das Resultat war dasselbe. Keine Spur von Kohlensäure wurde gebildet, obwohl wir auch in diesem Fall das Durchleiten stundenlang fortsetzten. Wir sind also durch diese Versuche in den Stand gesetzt mit Sicherheit zu behaupten, das Kohlenoxyd durch Ozon nicht oxydirt wird.

Wenn wir uns nun erinnern, dass Ozon auf sehr viele gesättigte Verbindungen zerstörend wirkt, dass das eine Atom des Ozonmoleküls eine sehr grosse Neigung hat sich mit anderen Körpern zu verbinden, so bleibt das Resultat der oben beschriebenen Versuche unerklärlich. Jedenfalls zeigt es, dass das Kohlenoxyd selbst bei gewöhnlicher Temperatur keine sehr grosse Neigung hat sich mit Sauerstoff zu verbinden, selbst wenn die Bedingungen, wie es scheint, sehr

¹⁾ Diese Röhre war mit einer Holtz'schen Elektrisirmaschine in Verbindung, und der Sauerstoff wurde mittelst der stillen Entladung in Ozon verwandelt.

günstig sind. Wir hoffen, allmählig andere Versuche über diesen Punkt ausführen zu können. Namentlich wollen wir Wasserstoffsuperoxyd und Kohlenoxyd zusammenbringen, um das Verhalten des Kohlenoxyds noch weiter zu prüfen.

William's College, Vereinigte Staaten, 18. October 1875.

410. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber *m*-Chlornitrobenzol.
(Eingegangen am 8. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Laubenheimer¹⁾ hat die interessante Entdeckung gemacht, dass sich beim Chloriren des Nitrobenzols *m*-Chlornitrobenzol bildet. Da wir zu unseren Versuchen einer grösseren Menge *m*-Chloranilins bedurften, so wiederholten wir Laubenheimer's Versuche und fanden dieselben vollkommen bestätigt. Nun wirkt das Chlor, bei Gegenwart von Jod, langsam ein und man erhält eine wenig befriedigende Ausbeute. Indem wir Antimonchlorür statt Jod anwandten, ist es uns gelungen, das Verfahren erheblich zu vervollkommen. Das Chlor wirkt nun so lebhaft ein, dass wir nebenbei die Bildung von $C_6H_2Cl_4$ und besonders C_6Cl_6 constatiren konnten.

Man versetzt 200 Grm. $C_6H_5NO_2$ mit 20 Grm. $SbCl_3$, erwärmt das Gemisch und leitet einen kräftigen Chlorstrom hindurch. Sobald der Kolben um 62 Grm. an Gewicht zugenommen hat, wäscht man den Kolbeninhalt mit Salzsäure, Wasser, Natronlauge und wieder mit Wasser. Dann wird zweimal destillirt und jedesmal das bei 230—245° Uebergehende besonders aufgefangen. Das unter 230° Siedende wird abermals chlorirt, das höher Siedende scheidet bald Krystalle von C_6Cl_6 aus. Was bei 230—245° übergangt wird in eine Schale gegossen, abgekühlt und durch eine Spur reinen *m*- $C_6H_4ClNO_2$ zum Erstarren gebracht. Durch eine Carmichael'sche Vorrichtung werden die flüssigen Theile abgesaugt und die trockene Masse einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. Den Krystallen hängt dann noch etwas $C_6H_2Cl_4$ an, welches genau bei derselben Temperatur siedet, wie *m*- $C_6H_4(NO_2)Cl$. Für die Darstellung von *m*-Chloranilin ist diese Beimengung gleichgültig, da man das gebildete Chloranilin nur in verdünnter Salzsäure zu lösen braucht, um es vom beigemengten Tetrachlorbenzol zu befreien.

Aus den höher siedenden Antheilen (250—255° und 255—260°) des gechlorten Nitrobenzols setzen sich nach längerem Stehen Krystalle von gewöhnlichem $C_6H_5Cl_2(NO_2)$ (Schmelzpunkt 56°) ab. Durch Abkühlen und Einlegen eines Krystalls von $C_6H_5Cl_2(NO_2)$

¹⁾ Diese Ber. VII, S. 1765.

befördert man die Abscheidung desselben. Wir haben uns von der Bildung dieses Körpers nicht bloß durch die Analyse überzeugt, sondern dasselbe in Dichloranilin (Schmelzpunkt 50°) und Letzteres in gewöhnliches, festes *p*-Dichlorbenzol (Schmelzpunkt 53°) übergeführt.

Die Bildung von $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ (Schmelzpunkt 55°) durch Chloriren von *m*-Chlornitrobenzol ist eine weitere Bestätigung, der schon häufig gemachten Beobachtung¹⁾, dass die Substitution in Meta-Derivaten genau so wie in der Stammsubstanz erfolgt. Aus C_6H_5Cl erhält man durch Chloriren *p*- $C_6H_4Cl_2$, neben sehr wenig *o*- $C_6H_4Cl_2$ und ganz ebenso geht beim Chloriren des *m*- $C_6H_4Cl(NO_2)$ das Chlor an die Parastelle. Es entsteht also 1, 3, 4 Dichlornitrobenzol (Chlor bei 1, 4). Ob hierbei auch etwas 1, 2, 3 Dichlornitrobenzol (oder 1, 6, 3 — die Nitrogruppe stets bei 3) entsteht, müssen wir dahin gestellt sein lassen. Die vom $C_6H_4Cl_2(NO_2)$ (Schmelzpunkt 55°) abgedampfte Flüssigkeit enthält noch viel von diesem Körper gelöst. Wir reducirten sie und erhielten durch Fractioniren der gebildeten Basen eine ansehnliche Menge festen Dichloranilins (Schmelzpunkt 50°). Entsteht also noch ein isomeres Dichlornitrobenzol, so kann dies nur in untergeordneter Menge geschehen.

St. Petersburg, den $\frac{1. \text{ November}}{20. \text{ October}}$ 1875.

411. V. v. Richter: Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf halogensubstituirte Nitroverbindungen.

(Eingelesen am 5. Novbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einigen Jahren habe ich ein Verfahren angegeben zur Synthese aromatischer Säuren bestehend in der Einwirkung von Cyankalium auf substituirte Nitroverbindungen der Benzolreihe. Ich erhielt nach dieser Methode verschiedene Uebergänge zwischen den bisubstituirten Benzolderivaten, welche vollständig untereinander stimmten, und war daher mit einiger Wahrscheinlichkeit berechtigt, auf den Zusammenhang zwischen den zu den 3 isomeren Reihen des Benzols gehörenden Derivaten zu schliessen, — zumal da andere Uebergänge nur in einzelnen Reihen ausgeführt waren und die Möglichkeit einer molekularen Umlagerung daher nicht ausgeschlossen war.

Seitdem ist die Frage über die Structur der Benzolderivate vielfach bearbeitet worden, und man kann sagen, dass sie gegenwärtig, innerhalb der ihr gestellten Aufgabe, definitiv gelöst ist durch die

¹⁾ Vgl. Nölting diese Ber. VIII, 1098.

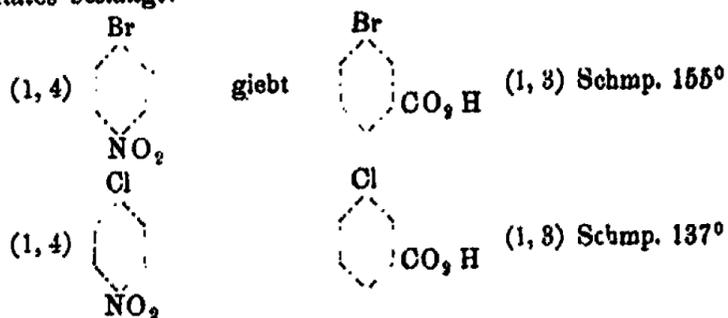
Untersuchungen von V. Meyer, Warster, Salkowsky und besonders durch die umfassenden Arbeiten von Griess (diese Ber. V, 192 und VII, 1223) und von Körner (*Gazzetta Chim.* 1874, p. 306), welcher eine neue Methode der Ortsbestimmung in weitgehender Weise zur Durchführung gebracht hat.

Der jetzt sicher festgestellte Zusammenhang der Benzolbiderivate der drei isomeren Reihen ist aus folgender Zusammenstellung ihrer wichtigsten Repräsentanten ersichtlich:

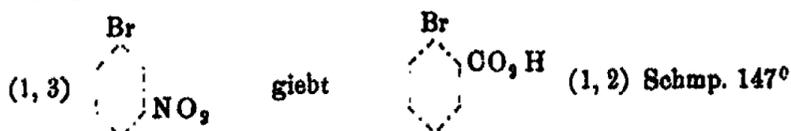
1, 2 Reihe.	1, 3 Reihe.	1, 4 Reihe.
Flücht. Nitrophenol,	Gew. Dinitrobenzol,	Hydrochinon,
Salicylsäure,	Oxybenzoesäure,	Paraoxybenzoesäure,
Phtalsäure.	Isophthalsäure.	Terephtalsäure.

Es fragt sich nun, in welcher Weise die von mir erhaltenen factischen Resultate, durch welche ein anderer Zusammenhang festgestellt zu sein schien, zu erklären wären. Es konnten sogenannte Umlagerungen stattgefunden haben, aber „bei der Uebereinstimmung der von mir erhaltenen Uebergänge schienen mir derartige systematische Umlagerungen vorläufig nicht erklärlich.“ (D. Ber. VII, 1147). Betrachtet man aber diese Uebergänge auf Grund der neueren Resultate, so bemerkt man leicht, dass den scheinbar anormalen Uebergängen eine bemerkenswerthe Regelmässigkeit zu Grunde liegt.

Aus (1, 4) Bromnitrobenzol (bei 125° schmelzend) und aus (1, 4) Chlornitrobenzol (bei 83° schmelzend) erhielt ich (1, 3) Chlor- und Brombenzoesäure. Wiederholte Versuche haben die Richtigkeit dieses Resultates bestätigt:



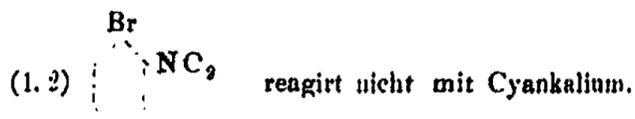
Ferner erhielt ich aus (1, 3) Chlor-, Brom- und Jodnitrobenzol (aus gewöhnlichem Dinitrobenzol) die entsprechenden (1, 2) Chlor-, Brom- und Jodbenzoesäuren:



Die hierbei entstehende Chlorbenzoesäure ist die gewöhnliche Chlorsalicylsäure (1, 2). Die zuerst von mir auf diese Weise erhaltene

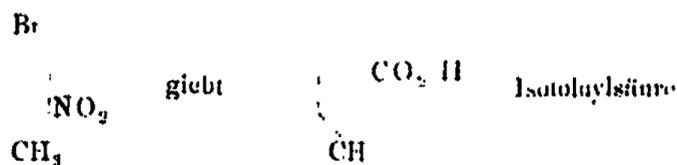
(1, 2) Jodbenzoesäure schmilzt bei 157°. Derselbe Schmelzpunkt wird von Kekulé bestätigt, welcher diese Säure durch Oxydation von (1, 2) Jodtoluol mittelst Salpetersäure erhielt¹⁾. Den Schmelzpunkt der Orthobrombenzoesäure fand ich zu 137—138°. Auch Zincke erhielt aus (1, 3) Bromnitrobenzol nach meinem Verfahren durch Einwirkung von Cyankalium ausschliesslich Orthobrombenzoesäure²⁾ mit den von mir angegebenen Eigenschaften. In grösserer Menge erhielt er dieselbe Säure durch Oxydation von (1, 2) Bromtoluol mittelst Salpetersäure. Durch vielfache Krystallisation ihres Bariumsalzes aus Alkohol bestimmter Concentration gelang es ihm, ihren Schmelzpunkt auf 147—148° zu erhöhen. Letztere Angabe ist daher als der richtige Schmelzpunkt der Orthobrombenzoesäure anzunehmen.

Aus (1, 2) Chlor- und Bromnitrobenzol endlich gelang es mir nicht, durch Einwirkung von Cyankalium eine Säure zu erhalten:



Es zeigt sich mithin bei diesen normal verlaufenden Reactionen eine bestimmte Regelmässigkeit. Die Nitrogruppe tritt aus, während die Cyangruppe eintritt; letztere tauscht aber nicht direct die Nitrogruppe aus, sondern stellt sich benachbart zu derselben und zwar näher zum Halogen hin. Bei den (1, 2)-Verbindungen ist dieses nicht möglich und findet daher auch keine Reaction statt.

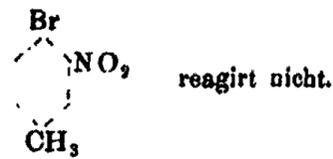
Ganz dieselben Verhältnisse zeigen sich auch bei den von mir untersuchten Bromnitrotoluolen³⁾. Das durch Nitriren von Parabromtoluol (1, 4) entstehende, feste, bei 43° schmelzende Bromnitrotoluol enthält die Nitrogruppe in der Stellung 3, da durch Amidirung und Ersetzung von Brom durch Wasserstoff (1, 2) Toluidin entsteht. Das andere zugleich entstehende, flüssige Bromnitrotoluol enthält daher die Nitrogruppe in 2. Ersteres giebt durch Einwirkung von Cyankalium und Ersetzung von Brom durch Wasserstoff Isotoluylsäure mit dem Schmelzpunkt 108—109°, welcher auch von Fittig bestätigt wurde. Das flüssige Bromnitrotoluol reagirt dagegen nicht mit Cyankalium:



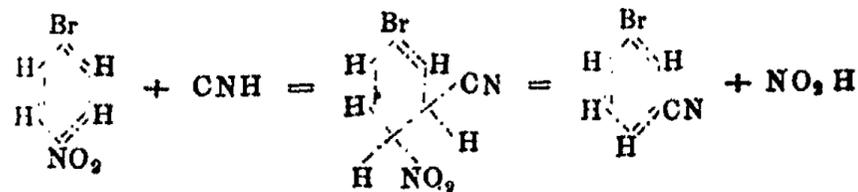
¹⁾ Diese Ber. VII, 1007.

²⁾ Ibid. VII, 1502.

³⁾ Ibid.



Dies sind die factischen Ergebnisse bei der Einwirkung von Cyankalium auf Halogennitroverbindungen. Es ist offenbar, dass hierbei nicht eine Reaction gewöhnlicher doppelter Umsetzung stattfindet. Vielmehr ist die Reaction, wie häufig in analogen Fällen, durch eine Addition und Abspaltung zu erklären. Die zugleich stattfindende eigenthümliche Regelmässigkeit lässt sich nur durch folgenden Mechanismus der Reaction deuten. Beim Erhitzen mit Cyankalium findet eine Addition von Cyanwasserstoff statt, indem zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome des Benzolringes sich theilweise trennen und die Cyangruppe sich neben die Nitrogruppe stellt; sodann findet sogleich, befördert durch die Anwesenheit von Kali, die Abspaltung von salpetriger Säure statt (deren Auftreten stets bei der Reaction wahrgenommen wurde), wodurch der normale Benzolring wiederhergestellt wird:



Ganz in derselben Weise lässt sich der Mechanismus der Reaction auch bei der Metastellung (1, 3) der beiden Gruppen darstellen. Wenn dagegen beide Gruppen benachbart sind, sich in der Orthostellung befinden, so ist die Addition nicht möglich, findet also keine Reaction statt.

Wenn diese Deutung der Reaction richtig war, musste sie sich auch an anderen Halogennitroprodukten bestätigen. Man brauchte nur solche Produkte bestimmter Structur zu untersuchen, bei denen die Addition in oben angenommener Richtung möglich oder nicht möglich war. Stimmt die Resultate mit der Voraussetzung, so dürfte das als eine Bestätigung der obigen Annahme gelten.

Ich habe nun verschiedene Bromnitroderivate in dieser Richtung untersucht und habe die Deutung des Mechanismus der Reaction bestätigt gefunden.

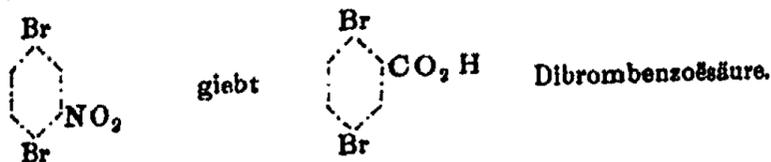
Zuerst hielt ich es jedoch für angezeigt, die Reaction in einigen anderen Beziehungen zu untersuchen. Bei meinen früheren Versuchen hatte ich die Halogennitroverbindungen mit Cyankalium erhitzt, dann gleich mit Kalilauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht und so direct die Säuren erhalten. Es fragte sich, ob hier-

bei als Zwischenprodukte zuerst Nitrile entstehen. Es gelang mir jedoch nicht, beim Erhitzen von (1, 4) und (1, 3) Bromnitrobenzol mit alkoholischem Cyankalium die Bildung von Nitrilen in nachweisbarer Menge aufzufinden; vielmehr hatten sich direct die entsprechenden (1, 3) und (1, 2) Brombenzoesäuren gebildet. Dass die Nitrile nicht aufgefunden werden konnten, spricht jedoch nicht gegen ihre Bildung als intermediäre Produkte, da bei der hohen Reactionstemperatur (180—250°), zumal bei Gegenwart von Cyankalium und Ammoniumcarbonat (das stets in beträchtlicher Menge gebildet wird), alle Bedingungen zu ihrer directen Ueberführung in Säuren gegeben sind. Es kann daher das Kochen mit Alkalien nach der Einwirkung von Cyankalium bei dieser Reaction als meist unnützig betrachtet werden.

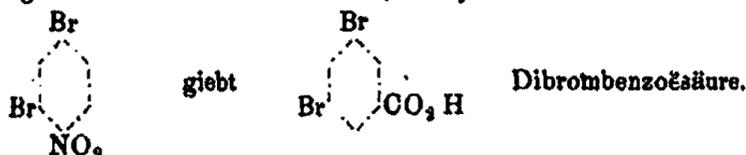
Ferner hielt ich es für angezeigt, die Einwirkung von Cyannatrium und anderen Cyaniden an Stelle des Cyankaliums zu untersuchen, da, wie es lange bekannt war und noch neulich durch die schönen Versuche von Kolbe festgestellt ist, Natriumverbindungen zuweilen in einer andern Richtung wirken als Kaliumverbindungen. Ich erhitze daher (1, 4) Bromnitrobenzol mit alkoholischem Cyannatrium auf 180° und erhielt in grösserer Menge ausschliesslich bei 154° schmelzende (1, 3) Brombenzoesäure. Cyannatrium wirkt daher bei dieser Reaction ganz in derselben Weise wie Cyankalium, wie das auch bei der angenommenen Additionsreaction nicht anders zu erwarten war. Ferner erhitze ich (1, 4) Bromnitrobenzol mit Cyanquecksilber in alkoholischer Lösung auf 200—250°, es fand keine Säure- oder Nitrilbildung statt; bei höherer Temperatur explodirten stets die Röhren.

Ich schritt nun zur Untersuchung der Nitroprodukte höher bromirter Benzole.

1) Nitro-(1, 4)Dibrombenzol. Beim Nitriren von gewöhnlichem, bei 89° schmelzendem Paradibrombenzol entsteht nur ein Mononitroprodukt, das bei 84° schmilzt und in welchem die Nitrogruppe nur eine relative Stellung haben kann. Dasselbe reagirt mit alkoholischem Cyankalium schon bei 120—140° und giebt eine in Wasser ziemlich leicht lösliche Dibrombenzoesäure, die bei 151 bis 152° schmolz (vergl. d. Ber. VII, 1145). Die Structur dieser Dibrombenzoesäure kann, da die beiden Bromatome unverändert bleiben, nicht zweifelhaft sein. Ihre Bildung aus dem Nitrodibrombenzol, entsprechend der angenommenen Additionsweise, ist aus folgenden graphischen Formeln ersichtlich:

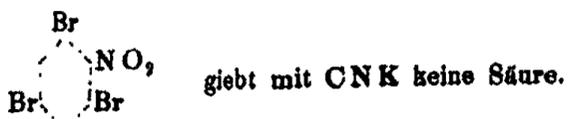


2) Nitro-(1,3)Dibrombenzol. (1,3) Dibrombenzol giebt bei der Einwirkung von Salpetersäure hauptsächlich ein Mononitroprodukt, das bei 61° schmilzt und in welchem die Nitrogruppe die Stellung 4 (=6) einnimmt (vergl. Körner, *Gazzetta chim.* 1874, p. 363). Dasselbe reagirt mit alkoholischem Cyankalium erst gegen 250°, wobei häufig Explosionen stattfanden; das Eintreten der Reaction war durch das Auftreten von Kaliumnitrit und Ammoniumcarbonat gekennzeichnet. Aus dem Produkt wurde die entstandene Säure mit Salzsäure gefällt, durch wiederholtes Lösen in Ammoniumcarbonat und Kochen mit Thierkohle entfärbt und in das Bariumsalz durch Kochen mit Bariumcarbonat übergeführt. Dasselbe wurde durch wiederholtes Krystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Es ist in heissem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt beim Abkühlen in concentrisch gruppirten, feinen Nadeln. Ueber Schwefelsäure getrocknet ist es wasserfrei. Eine Bestimmung des Bariumgehaltes entsprach der Formel $(C_6H_3Br_2O_2)_2Ba$ (gefunden 19.3 pCt. Ba, berechnet 19.7 pCt.). Die aus dem wiederholt umkrystallisirten Bariumsalz abgeschiedene Dibrombenzoesäure sublimirte in flachen Nadeln und schmolz bei 208 bis 209°; sie ist in Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten in Flocken aus. Eine nähere Untersuchung der Säure lag nicht im Plane der Arbeit. Die so entstehende Dibrombenzoesäure besitzt wahrscheinlich, bei Annahme der oben erwähnten Regelmässigkeit in der Blausäureaddition, die symmetrische Structur:

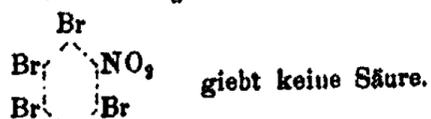


Beide eben erwähnten Nitrodibrombenzole geben mithin Dibrombenzoesäuren, da die Addition von CNH in der angenommenen Weise möglich ist. Es erübrigte noch, solche Nitrobromprodukte zu untersuchen, in welchen die Nitrogruppe von zwei Bromatomen begrenzt ist, eine Addition mithin nicht stattfinden kann.

3) Nitro-(1,3,5)Tribrombenzol $C_6H_2Br_3(NO_2)$. Das aus gewöhnlichem Tribromanilin entstehende, bei 118°.5 schmelzende symmetrische Tribrombenzol (1,3,5) giebt beim Nitriren unter gewissen Bedingungen (s. die folgende Abhandlung) ein bei 125° schmelzendes Mononitroprodukt, in welchem die Nitrogruppe nur eine relative Stellung haben kann, da alle 3 Wasserstoffatome gleichwerthig sind. Dasselbe wurde mit alkoholischem Cyankalium bis auf 250° erhitzt, wobei meistens die Röhren explodirten. Aus dem Reactionsprodukt gelang es nicht, eine Säure abzuschneiden; es waren in geringer Menge phenolartige Körper entstanden, aus welchen aber durch Kochen mit Bariumcarbonat keine Säure gewonnen werden konnte.

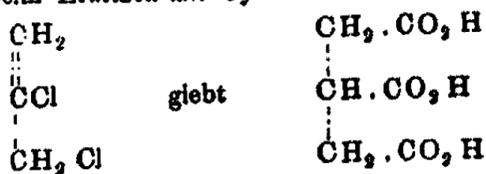


4) Nitrotetrabrombenzol $\text{C}_6\text{HBr}_4(\text{NO}_2)$. Indem man in dem gewöhnlichen Tribromanilin die Amidogruppe durch Brom ersetzt (s. die folg. Abb.), erhält man ein bei $98-99^\circ$ schmelzendes Tetrabrombenzol von der Structur (1, 3, 5 Br). Dasselbe giebt beim Nitriren ein Mononitroprodukt, das bei 96° schmilzt und in welchem die Stellung der Nitrogruppe nicht zweifelhaft ist. Beim Erhitzen mit Cyankalium konnte aus demselben ebensowenig, wie aus dem Nitrotribrombenzol eine Säure gewonnen werden:

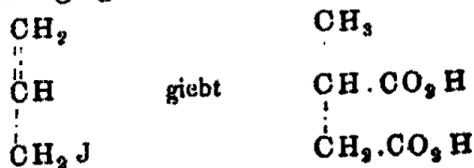


Es bestätigen mithin diese Versuche die obige Annahme, dass die Einwirkung von Cyankalium auf Halogennitroverbindungen der Benzolgruppe durch eine gesetzmässige, durch die relative Stellung der Gruppen bedingte Additionsweise zu erklären ist, und ist es kaum zweifelhaft, dass Cyankalium in gewissen Fällen in der Art einwirkt, dass Cyanwasserstoff addirt wird.

Bei einem Rückblick auf die Literatur ergab es sich, dass eine derartige Einwirkung schon mehrfach beobachtet worden ist. So erhielt Claus (d. Ber. V, 360, Ann. Chem. Pharm. 170, 126) aus Dichlorglycid beim Erhitzen mit Cyankalium die Tricarbaldehylsäure:



Ferner erhielt er aus Allyljodid mit CNK ein Dicyanid, das beim Kochen mit Kalilauge gew. Brenzweinsäure gab (d. Ber. V, 612):



Claus erklärt die Bildung der Tricarbaldehylsäure durch eine Anlagerung von CNH an die zuerst entstehende Chlorcrotonsäure. Interessant ist, dass Claus aus Monochlorpropylen $\text{CH}_2 = \text{CCl} - \text{CH}_2$, wie auch aus Acetonchlorid $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$ keine Säure erhalten konnte (d. Ber. VIII, 101). Ebenso erweisen sich die Säuren der Oelsäurereihe nicht fähig, CNH zu addiren. Claus kommt zu dem

Schluss, dass es wesentlich von der Stellung der Halogenatome abhängt, ob CNH addirt wird oder nicht. Die vorhergehenden Untersuchungen lassen nun bei den Benzolderivaten eine bestimmte Regelmässigkeit in dieser Beziehung deutlich hervortreten. Es dürfte angezeigt sein, derartigen Additionsreactionen in Zukunft grössere Berücksichtigung zu schenken, und könnten manche anormal verlaufende Reactionen hierdurch Erklärung finden.

Durch die gegebene Erklärung der Einwirkung von Cyankalium auf Halogennitrobenzole glaube ich die letzten Einwände, welche sich noch gegen die neueren Ortsbestimmungen in der Benzolreihe erheben konnten, beseitigt zu haben, und gereicht es mir zur Befriedigung, mich den neueren Resultaten ganz anschliessen zu können.

412. V. v. Richter: Ueber einige Substitutionsprodukte des Benzols.

(Eingegangen am 5. Novbr., verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Zu den in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Untersuchungen hatte ich Veranlassung verschiedene substituirte Benzole darzustellen, und dürften einige auf dieselben bezügliche Beobachtungen, welche frühere Angaben theils bestätigen, theils ergänzen, Erwähnung verdienen.

1) (1,3)-Dibrombenzol. Dasselbe wird gewöhnlich aus Dibromacetanilin dargestellt, welches durch Einwirkung von Bromwasser auf Acetanilin entsteht. Lässt man Bromdämpfe durch in Wasser suspendirtes oder in concentrirter Essigsäure theilweise gelöstes Acetanilin streichen, so wird ein Molekül Brom sehr rasch verschluckt. Die weitere Absorption von Brom findet jedoch nur sehr langsam statt; auch nach längerem Stehen ist viel freies Brom vorhanden. Beim Erwärmen wird durch die gebildete Bromwasserstoffsäure Acetanilin (oder das Monobromprodukt) verseift und es entsteht sehr viel Tribromanilin. Die Ausbeute an Dibromanilin ist nur sehr gering. Ich habe es zweckmässiger gefunden das (1,3) Dibrombenzol aus (1,3) Bromnitrobenzol darzustellen; letzteres erhält man aus gew. Dinitrobenzol oder nach Wurster aus Nitrobromacetanilin. Die Ueberführung von (1,3) Bromnitrobenzol in (1,3) Dibrombenzol ist von Wurster und Grube beschrieben und wurde auch von mir vor längerer Zeit ausgeführt. Zu den Angaben der letzteren habe ich folgendes hinzuzufügen. Fügt man zu der salpetersauren Diazoverbindung Bromwasser bei gewöhnlicher Temperatur, so fällt das Perbromid als Oel aus, welches später erstarrt. Durch Kochen desselben mit Alkohol erhält man grösstentheils Dibrombenzol, welches man durch Destillation reinigt. Fügt man aber Bromwasser zu der mit Eis gekühlten Diazoverbindung, so

scheidet sich das Perbromid in gelben Flocken aus, die bei weiterem Zusatz von Brom roth und krystallinisch werden. Zersetzt man das so erhaltene Perbromid mit Alkohol, so erhält man fast ausschliesslich festes Tribrombenzol $C_6H_3Br_3$. Es wird also die Bromdiazoverbindung in ähnlicher Weise durch Bromwasser weiter bromirt wie Bromanilin; scheidet sich dagegen das Perbromid flüssig aus, so entzieht es sich grösstentheils der weiteren Bromirung. Beim Nitriren von (1, 3) Brombenzol entstehen nach Körner (Gazz. chim. 1874, 336) zwei Mononitroprodukte; das eine, in vorherrschender Menge entstehende schmilzt bei $61^{\circ}.6$ und enthält die Nitrogruppe in 4 (= 6); das andere mit der Stellung der Nitrogruppe in 2 schmilzt bei 82° . Letzteres, das nur in sehr geringer Menge gebildet wird, konnte ich nicht erhalten.

2) Symmetrisches Tribrombenzol (1, 3, 5) entsteht sehr leicht in grosser Menge aus Tribromanilin. Es ist in kochendem Alkohol ziemlich leicht löslich, destillirt mit Wasserdämpfen über, und krystallisirt in langen Nadeln, die bei $118^{\circ}.5$ schmelzen (Stüber giebt $118^{\circ}.5$, Körner $119^{\circ}.6$ an). Etwas abweichende Resultate erhielt ich beim Nitriren desselben. Körner gelang es nicht, durch Nitriren das Mononitroprodukt zu erhalten (Gazz. chim. 1874, 422). Rauchende Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.54 gab ihm direct Dinitrotribrombenzol; verdünntere Salpetersäure liess das Tribrombenzol unangriffen. Es gelang mir nun nach vielen Versuchen auch das Mononitroprodukt zu erhalten, indem ich das Tribrombenzol mit etwas Eisessig übergoss und mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.52 kochte. Das Nitrotribrombenzol $C_6H_2Br_3(NO_2)$ (1, 3, 5, NO_2) ist auch in kochendem Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt in fast farblosen Prismen oder flachen Nadeln; es sublimirt nur schwierig und schmilzt bei 125° . Eine Brombestimmung entsprach genau der Formel; die Anwesenheit von Stickstoff liess sich deutlich durch Erhitzen mit Natrium constatiren. Körner erhielt dasselbe Nitrotribrombenzol aus Tribrom-(1, 3)Nitrilanilin und giebt den Schmelzpunkt zu $125^{\circ}.1$ an. Durch Kochen des Mononitroproduktes oder des Tribrombenzols mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.54 erhielt ich Dinitro-(1, 3, 5)Tribrombenzol, welches bei 191° schmolz.

3) Tetrabrombenzol $C_6H_2Br_4$ (1, 3, 5, 2) entsteht aus gew. Tribromanilin durch Ersetzung der NH_2 -Gruppe durch Brom. Zersetzt man das Diazoperbromid durch Kochen mit Alkohol, so erhält man nur sehr geringe Mengen von Tetrabrombenzol, indem grösstentheils Tribrombenzol (bei 118° schmelzend) regenerirt wird. Dagegen erhielt ich es in nahezu theoretischer Menge durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf die Diazoverbindung (siehe die folgende Mittheilung). Dasselbe ist in Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt in langen, feinen Nadeln, die nach vielfachem Umkrystallisiren bei $98^{\circ}.5$ schmel-

zen. Eine Brombestimmung entsprach genau der Formel $C_6H_2Br_4$. Wurster und Nölting gaben den Schmelzpunkt zu 96° und 98° (Berichte VII, 1564) an. Dasselbe Tetrabrombenzol wurde zuerst von A. Mayer und von Körner aus Tribromphenol erhalten, mit dem Schmelzpunkt 97° und 98.5° (Ann. Chem. Pharm. 137).

Wurster und Nölting geben an, dass sie beim Nitriren des Tetrabrombenzols ein Mono- und ein Dinitroprodukt erhielten, deren Eigenschaften mit denen der von A. Mayer erhaltenen Nitroprodukte identisch wären. Ich fand in den Annalen (l. c. p. 228) nur die Angabe, dass Mayer ein bei 88° schmelzendes Mononitroprodukt erhalten habe. Ich erhielt beim Nitriren folgende Resultate. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1.54 entsteht Dinitrotetrabrombenzol, das aus kochendem Alkohol sich als krystallinisches Pulver ausscheidet; aus Benzol krystallisirt es in grösseren Prismen. Es schmolz bei $227-228^\circ$. Eine Brombestimmung entsprach genau der Formel $C_6Br_4(NO_2)_2$. Beim Kochen von Tetrabrombenzol mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 entstand ein Gemenge der Dinitro- und Mononitroverbindung. Dagegen gab Salpetersäure vom spec. Gew. 1.50 reines Mononitrotetrabrombenzol. Dasselbe krystallisirt aus absolutem Alkohol oder Benzol in undeutlich ausgebildeten Prismen, die nach vielfachem Umkrystallisiren constant bei 96° schmelzen. Eine Brombestimmung entsprach genau der Formel $C_6HBr_4(NO_2)$; der Stickstoffgehalt wurde mittelst Natrium nachgewiesen. Dieses Mononitrotetrabrombenzol zeigt ein eigenthümliches interessantes Verhalten, aus welchem hervorgeht, dass dasselbe in zwei verschiedenen Modificationen besteht, ähnlich wie das von Zinke für das Benzophenon nachgewiesen ist. Bringt man die im Schmelzröhrchen geschmolzene Substanz durch rasches Abkühlen zum Erstarren, so schmilzt sie weit unter 90° , — bei raschem Verfahren gegen 60° . Die erstarrte Substanz verwandelt sich allmählig (in etwa einer Stunde) in die constante bei 96° schmelzende Modification. Besonders rasch geht die Umwandlung, wenn man die Substanz wiederholt bei niedrigerer Temperatur schmilzt und abkühlt; hierbei bleibt die schon gebildete, bei 96° schmelzende Modification ungeschmolzen und ihre Menge vermehrt sich rasch bei jeder Abkühlung. Löst man das Nitrotetrabrombenzol in wenig kochendem absoluten Alkohol, so erstarrt die concentrirte Lösung beim Abkühlen zu feinen Nadeln, die sich beim Stehen (namentlich rasch im Sonnenlicht) in glänzende Blättchen verwandeln, die bei 96° schmelzen. Presst man die Nadeln zwischen Fliesspapier rasch ab, so schmelzen sie schon unter $90-80^\circ$ und zeigen die oben angegebene Umwandlung in die bei 96° schmelzende Modification. Es scheinen daher die Nadeln die unbeständige, niedrig (gegen 60°) schmelzende Modification darzustellen; sie enthalten aber stets mehr oder weniger von der höheren

Modification, und es gelang mir nicht, erstere ihrer Unbeständigkeit wegen in reinem Zustande zu erhalten. Vielleicht erklären sich die von Fittica für die Nitrobenzoesäure beobachteten Schmelzpunkte aus ähnlichen chemisch identischen Modificationen.

413. V. v. Richter: Ueberführung von Amidverbindungen in Bromverbindungen.

(Eingegangen am 5. November, verlesen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Gewöhnlich bewerkstelligt man die Ersetzung der Amidogruppe in den Benzolderivaten durch Brom in der Weise, dass man die Amidverbindungen in Diazverbindungen überführt aus letzteren durch Fällen mit Bromwasser Perbromide darstellt, und diese dann durch Kochen mit Alkohol zerlegt. Dieses von Griess angegebene Verfahren führt jedoch nicht immer zum gewünschten Ziel oder giebt zuweilen nur eine geringe Ausbeute. So erhielt ich aus (1,3)Bromamidobenzol (aus gew. Dinitrobenzol) fast ausschliesslich Tribrombenzol, indem das Perbromid, ähnlich wie Bromanilin, durch Bromwasser weiter bromirt wird. Dagegen entsteht aus Tribromanilin nur in geringer Menge Tetrabrombenzol, da beim Kochen des Perbromid mit Alkohol, durch Ersetzung der Diazogruppe durch Wasserstoff, grösstentheils Tribrombenzol regenerirt wird. Es gelang mir nun die Ueberführung von Tribromanilin in Tetrabrombenzol, in fast theoretischer Menge, nach folgendem Verfahren auszuführen.

Tribromanilin wird mit Eisessig übergossen und salpetrige Säure eingeleitet bis sich alles gelöst hat. Fügt man zu der so erhaltenen Lösung der Diazverbindung concentrirte Bromwasserstoffsäure, so erstarrt sie sogleich zu einem Brei, welcher aus gelblichen, feinen Nadeln von Tribrombenzoldiazobromid $C_6H_3Br_3N_2Br$ besteht. Kocht man die Masse nach fernem Zusatz von Eisessig bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat, so krystallisirt beim Erkalten der Lösung Tetrabrombenzol aus, welches durch einmaliges Umkrystallisiren ganz rein erhalten wird. Ganz ähnlich verhält sich das Tribromanilin auch bei Gegenwart von Salpetersäure. Aus der Lösung der salpetersauren Diazverbindung fällt Bromwasserstoffsäure das schwer lösliche Diazobromid. Dasselbe wurde abfiltrirt und dann durch Kochen mit Eisessig in Tetrabrombenzol übergeführt. Am einfachsten erreicht man die Verwandlung indem man das Tribromanilin mit Eisessig und concentrirter Bromwasserstoffsäure übergiesst und dann beim Erwärmen salpeterige Säure einleitet bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat.

Das so erhaltene Tetrabrombenzol erwies sich als ganz identisch mit dem nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellten. Es ist in Alkohol sehr schwer löslich, krystallisirt in feinen Nadeln und schmilzt $98^{\circ}.5$. Beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1.50 (siehe oben) bildet es Mononitrotetrabrombenzol, das bei 96° schmilzt. Eine Brombestimmung des Tetrabromides und der Nitroverbindung gab die berechneten Zahlen.

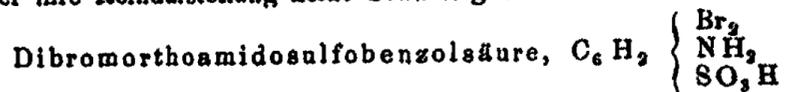
Aehnlich wie durch Bromwasserstoffsäure wird die Diazoverbindung des Tribromanilins aus der Lösung in Eisessig auch durch Salzsäure gefällt. Es entsteht hierbei wahrscheinlich das Diazochlorid $C_6H_2Br_3 \cdot N_2 \cdot Cl$ welches beim Kochen mit Eisessig unter Entwicklung von Stickstoff Tribromchlorbenzol $C_6H_2Br_3 \cdot Cl$ bildet. Es steht zu erwarten, dass auch andere Wasserstoffsäuren, wie HFl und CNH , ähnlich wirken.

Die Ersetzung der Diazogruppe im Tribromdiazobenzol durch Brom bei der Einwirkung von HBr wird durch die Anwesenheit der negativen Bromatome bedingt, während bekanntlich die wenig saure Jodwasserstoffsäure auf die meisten Diazoverbindungen in ähnlicher Art einwirkt. Weitere Versuche sollen die Anwendbarkeit dieses Verfahrens für HBr und HCl auch auf andere Amidoverbindungen, welche nur eine oder zwei negative Gruppen enthalten (wie Brom- und Dibromanilin, Nitranilin) feststellen. Vor dem gewöhnlichen Verfahren empfiehlt sich dasselbe durch grössere Einfachheit, indem das lästige Fällen mit Bromwasser und die Filtration der meist voluminösen Perbromide vermieden wird; ausserdem sind voraussichtlich auch bei andern Körpern reinere Produkte zu erwarten.

414. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

(Eingegangen am 6. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ueber Dibromorthoamidofenylsulfobenzolsäure. Auf Zusatz von 2 Mol. Brom zur Lösung der Orthoamidofenylsulfobenzolsäure oder ihres Bariumsalzes entsteht ein Niederschlag, der neben etwas Tribromanilin und schwefelsaurem Barium Dibromorthoamidofenylsulfobenzolsäure oder ihr Bariumsalz enthält. Von diesen beiden letzten Verbindungen bleibt die grösste Menge in Lösung und kann durch Abdampfen daraus abgeschieden werden. Sowohl die gebromte Säure im freien Zustande, als auch ihr Bariumsalz sind schwer löslich daher ihre Reindarstellung keine Schwierigkeiten macht.



Zu Krusten verwachsene, derbe, rhombische Tafeln, oder bei lang-

samer Krytallisation aus verdünnteren Lösungen viersseitige Prismen; letztere enthalten 1 Mol. H_2O .

Kaliumsalz, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ NH_2 \\ SO_3K \end{array} \right.$, H_2O . Ziemlich leicht lösliche,

durchsichtige, leicht verwitternde Nadeln.

Natriumsalz, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ NH_2 \\ SO_3Na \end{array} \right.$, H_2O . Aus heisser Lösung

beim Erkalten flache Prismen, die an der Luft verwittern. Beim Verweilen in der Mutterlauge verwandeln diese sich bald in solide, dem Gypse gleichende Krystalle, die nicht verwittern, obgleich sie noch H_2O enthalten. — Schwerer löslich als das Kaliumsalz.

Bariumsalz, $\left[C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ NH_2 \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2 Ba, 1\frac{1}{2} H_2O$. Scharf ausgebil-

dete, kleine Krystalle, scheinbar dem quadratischen System angehörig. Ziemlich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich.

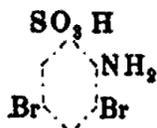
Calciumsalz, $\left[C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ NH_2 \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2 Ca$. Concentrisch vereinigte Nadeln.

Bleisalz, $\left[C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} Br_2 \\ NH_2 \\ SO_3 \end{array} \right. \right]_2 Pb, H_2O$. Ziemlich schwer lös-

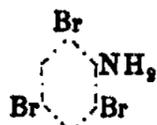
liche, büschelförmig vereinigte Nadeln.

Das Chlorür bildet sich nicht beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Phosphorchlorid. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser besteht der Rückstand aus unveränderter Dibromorthoamidosulfobenzol-säure.

Die Constitution dieser Säure kann nur sein



denn mit Brom behandelt tauscht sie die Gruppe SO_3H gegen Br aus und verwandelt sich in Tribromanilin



Daraus folgt, dass sie bei Ersetzung des NH_2 durch H die Dibromsulfobenzol-säure



liefern muss, welche schon aus der Untersuchung von Lenz (diese Ber. VIII, S. 1066) bekannt ist. Der Versuch hat dieses bestätigt.

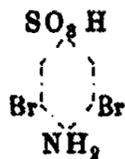
Die Diazoverbindung der Dibromorthoamidofenylsulfonbenzoesäure wurde mit absolutem Alkohol zersetzt und aus der Dibromsulfofenylsulfonbenzoesäure ein Chlorür mit dem Schmelzpunkt 57°.5 und ein Amid mit dem Schmelzpunkt 203° dargestellt.

Ueber die oben erwähnte Untersuchung von Lenz konnte S. 1066 nur erst unvollständig berichtet werden und ich will deshalb hier nach Vollendung derselben die Resultate im Zusammenhang mittheilen.

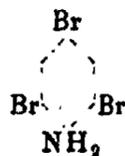
Die aus der Paramidofenylsulfonbenzoesäure



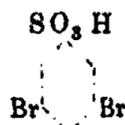
bei Einwirkung von Brom resultirende Dibromsäure muss die Structur



besitzen, weil sie mit mehr Brom behandelt Tribromanilin

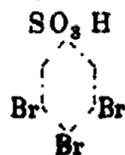


liefert. Beim Austausch von NH_2 gegen H entsteht mithin aus der Dibromamidofenylsulfonbenzoesäure die Dibromsulfofenylsulfonbenzoesäure



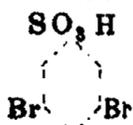
(Chlorür, Schmelzp. 57°.5;
Amid, Schmelzp. 203°).

und beim Austausch von NH_2 gegen Br die Tribromsulfofenylsulfonbenzoesäure

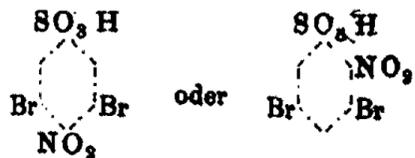


(Chlorür, Schmelzp. 123°;
Amid, Schmelzp. 127°).

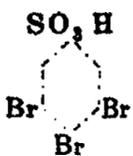
Wird die Dibromsulfobenzolsäure



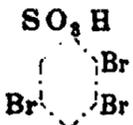
mit Salpetersäure behandelt, so können nur die beiden Nitrosäuren



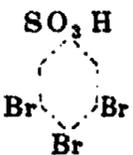
sich bilden. Entstände die erstere, so müsste man nach Ueberführung von NO_2 in NH_2 und Austausch von NH_2 gegen Br wieder zu der oben angeführten Tribromsulfobenzolsäure



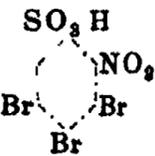
gelangen. Das ist aber nicht der Fall, sondern man erhält eine ganz andere Säure (Chlorür, Schmelzp. 86° ; Amid, zersetzt sich unter Schwärzung über 225°), deren Struktur daher sein muss



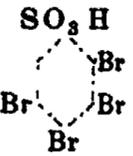
Aus der Tribromsulfobenzolsäure



kann nur eine Nitrosäure

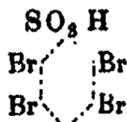


entstehen und diese wieder in die Amidosäure verwandelt und dann NH_2 gegen Br ausgetauscht führt zu der Tetrabromsulfobenzolsäure



(Chlorür, Schmelzp. 120° ;
Amid, Schmelzp. 181°).

Es werden jetzt Versuche ausgeführt, um die Tetrabromsulfo-
benzolsäure



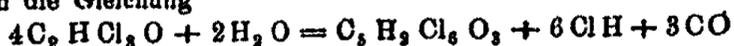
und die Pentabromsulfobenzolsäure darzustellen.

Greifswald, den 5. November 1875

415. Julijan Grabowski: Ueber Chloralid und unlösliches
Chloral.

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

Städeler erhielt im Jahre 1847 bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Chloral eine Substanz von der empirischen Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_2\text{Cl}_6\text{O}_3$, die er Chloralid nannte und deren Entstehung er durch die Gleichung

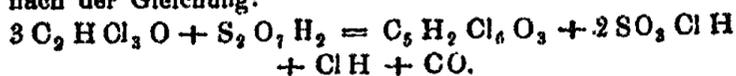


interpretirte. L. Gmelin glaubte später die Zusammensetzung des Chloralids durch die Formel $\text{C}_5\text{H}_4\text{Cl}_{10}\text{O}_3$ ausdrücken zu müssen, während Gerhardt für Chloralid die Formel $\text{C}_5\text{H}_3\text{Cl}_7\text{O}_4$ aufstellte. Die sorgfältigsten Analysen Kekulé's haben es indessen ausser allem Zweifel gestellt, dass die Städelersche Formel die richtige ist. Gelegentlich einer Untersuchung über die Polymerisation der Aldehyde, habe ich auch das Chloralid in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen und bin zu folgenden Resultaten gelangt.

Um grössere Quantitäten Chloralid darzustellen, verfuhr ich zunächst nach der Vorschrift von Kekulé; die von Kekulé vorgeschriebene Menge rauchender Schwefelsäure ist jedoch viel zu gross. Digerirt man auf dem Wasserbade Chloral mit dem gleichem Volum rauchender Schwefelsäure, so entweicht keine schweilige Säure, und dessenungeachtet wird alles Chloral zu Kohlenoxyd und Salzsäure gänzlich zersetzt.



Nach mehrfachen Versuchen habe ich folgendes Verfahren als das zweckmässigste gefunden. Ein Theil rauchender Schwefelsäure wird mit 3 Theilen Chloral so lange gekocht (in einer Retorte mit Tubus und aufsteigendem Kühler), bis die Temperatur der Mischung 105°C . erreicht. Die Reaction erfolgt in diesem Falle sehr leicht und verläuft nach der Gleichung:



Die bei dieser Reaction entstehende Chlorschweflige Säure (Schwefelsäureoxychlorid) $\text{SO}_2 \text{Cl} (\text{OH})$ siedete bei $146-148^\circ$ ¹⁾, zersetzte sich heftig mit Wasser und enthielt 30.61 pCt. Chlor (0.554 Grm. Substanz lieferten 0.686 Grm. $\text{Ag Cl} = 0.16960664$ Grm. Cl), während die Formel $\text{SO}_2 \text{Cl H}$ 30.47 pCt. Cl. verlangt. Chloralid von $\text{SO}_2 \text{Cl H}$ durch fractionirte Destillation getrennt, bräucht zur völligen Reinigung nur einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt zu werden. Die abfiltrirten und von der Lauge abgepressten Krystalle schmolzen bei $114-115^\circ$. Das reine Chloralid siedete constant bei 268°C. und bei 734° Druck. Aus Alkohol krystallisirt es in langen Prismen von schwachem, beim Erwärmen durchdringendem Geruch. Mit rauchender Salpetersäure gekocht, löst es sich darin auf; beim Erkalten krystallisirt jedoch die unveränderte Substanz wieder aus. Mit Wasser zersetzt es sich in zugeschmolzenen Röhren nach mehrtägigem Erhitzen auf 200° , unter theilweiser Verkohlung und Bildung von Salzsäure, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Mit Anilin mehrere Stunden auf 180° erhitzt, bildet Chloralid eine rothe Masse, aus welcher durch Wasser viel salzsaures Anilin gelöst wird mit Zurücklassung eines schmierigen Rückstandes.

Um die Molekulargröße des Chloralids festzustellen, habe ich dessen Dampfdichte nach der Dumas'schen Methode im Bade aus einer Legirung von Zinn und Blei bei 300° bestimmt. Es wurde gefunden:

$$B - B' = 0.468 \text{ Grm.}$$

$$V' = 81.5 \text{ C. C.}$$

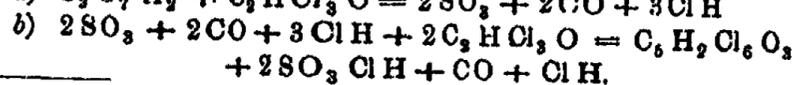
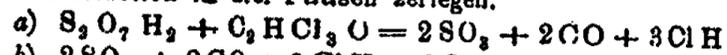
$$t = 15^\circ \quad nt = 0.001226$$

$$t' = 300^\circ \quad nt' = 0.000616$$

$$S = \frac{B - B' + V' nt}{V' nt'} = 11.30.$$

Die Formel $\text{C}_6 \text{H}_2 \text{Cl}_6 \text{O}_2$ verlangt $S = 11.15$.

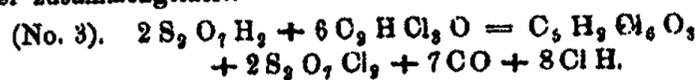
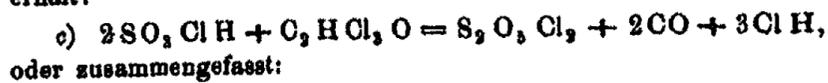
Städeler erhielt aus Chloralid durch Einwirkung von Aetzkali nur Chloroform und Ameisensäures Kalium, danach ist das Cl nur in Chloroformgruppen darin enthalten. Andererseits geht aus einer kurzen Notiz Wallachs²⁾ hervor, dass das Chloralid keine Hydroxylgruppen enthält. Betrachten wir endlich die Bildungsart des Chloralids, so sehen wir, dass zu viel Schwefelsäure das Chloral vollkommen zu Kohlenoxyd und Salzsäure zersetzt (nach der Gleichung No. 1); nimmt man 1 Molek. $\text{S}_2 \text{O}_7 \text{H}_2$ auf 3 Molek. $\text{C}_2 \text{H Cl}_3 \text{O}$, so erfolgt die Reaction nach der Gleichung No. 2. Aber in diesem letzten Falle können wir die Reaction in drei Phasen zerlegen.



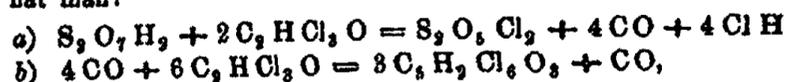
¹⁾ Michaelis giebt für $\text{SO}_2 \text{Cl H}$ den Siedepunkt 158.4° an. (Jahresbericht 1870, p. 240.)

²⁾ Diese Berichte VI, S. 118.

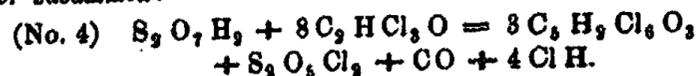
Wird das Erhitzen weiter über 105° fortgesetzt, so wirkt $\text{SO}_2 \text{ClH}$ auf die Chloroform- resp. Chloralgruppen des Chloralids und man erhält:



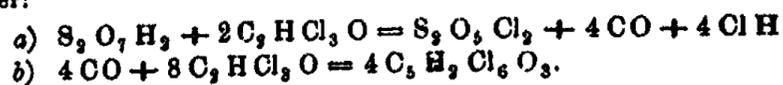
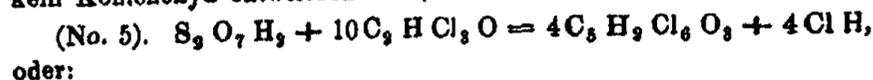
Nimmt man aber auf 1 Molek. $\text{S}_2 \text{O}_7 \text{H}_2$ 8 Molek. $\text{C}_2 \text{HCl}_3 \text{O}$, so hat man:



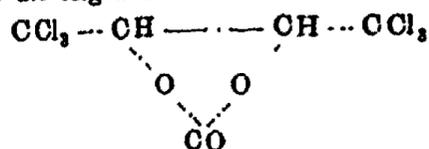
oder zusammen:



Ich habe bei diesem Versuche neben Chloralid eine Flüssigkeit erhalten, die bei 145° siedete, sich mit Wasser zu Schwefelsäure und Salzsäure nur langsam zersetzte, also wesentlich verschieden von dem $\text{SO}_2 \text{ClH}$ war, und seinen Eigenschaften nach dem $\text{S}_2 \text{O}_5 \text{Cl}_2$ entsprach. Es wird also immer ein Theil des Chlorals zu Kohlenoxyd und Salzsäure zersetzt, und das entstehende Kohlenoxyd verbindet sich mit dem Ueberschusse des Chlorals zu Chloralid. Man konnte also erwarten, dass bei Anwendung von 10 Molek. $\text{C}_2 \text{HCl}_3 \text{O}$ auf $\text{S}_2 \text{O}_7 \text{H}_2$ kein Kohlenoxyd entweichen wird, weil:

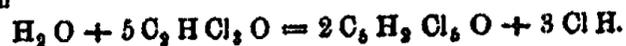


Die Reaction scheint jedoch keinesfalls vollkommen so zu verlaufen, denn bei direktem Versuche blieb immer noch sehr viel Chloral und Kohlenoxyd unverbunden. Stellen wir aber alle bekannten That-sachen zusammen, so ist als die wahrscheinlichste Molekulargruppirung für das Chloralid die folgende



zu betrachten.

Die Bildung des Chloralids lässt sich immer auf die Wirkung des Wassers zurückführen. Nehmen wir die 5. Gleichung, so kann man annehmen



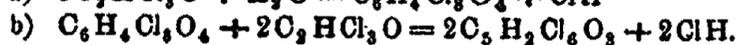
Aber in diesem Falle wären auf 100 Theile Chloral nicht ganz 3 Theile Wasser erforderlich, um es vollständig in Chloralid überzuführen. Realisirung dieser Gleichung durch direkten Versuch schien mir nicht ohne Interesse zu sein. Selbst nach mehrtägigem Kochen von 1 Molek. H_2O mit 5 Molek. C_2HCl_3O konnte ich kein Chloralid erhalten; das Wasser ist jedoch nicht ohne — wenn auch nur geringe — Einwirkung auf Chloral. Vollkommen trocknes Chloral (entwässert mittelst Phosphorsäureanhydrid), in einer Röhre eingeschmolzen, bleibt Jahre lang unverändert. Sobald aber die Spitze abgebrochen wird und Feuchtigkeit hineinkommt, so merkt man schon nach einigen Stunden die Bildung des unlöslichen Chlorals, aber zu gleicher Zeit entsteht auch Salzsäure. Die Entstehung der letzteren kann hier nur durch die Bildung des Chloralids erklärt werden, da wir kein intermediäres Produkt zwischen Chloral und Chloralid kennen. Liebig und Dumas haben eigentlich für ihr unlösliches Chloral folgende Zahlen erhalten:

	Liebig:	Dumas:
C	17.64	17.76
H	1.17	1.14
Cl	67.10	67.74,

die mit der Formel $C_6H_4Cl_8O_4$ ziemlich gut stimmen.

	Berechnet für $C_6H_4Cl_8O_4$	Ber. für Chloral.
C	17.01	16.30
H	0.95	0.68
Cl	66.92	72.15.

Existirte dieser Körper wirklich, so hätten wir für die Chloralidbildung



Schon Städeler hat behauptet, dass die Produkte von Liebig und Dumas nur ein mit Chloralid verunreinigtes Chloral waren. Um die Natur dieser Körper nicht zweifelhaft zu lassen, habe ich sie von Neuem dargestellt, mit Wasser und mit Alkohol ausgekocht¹⁾ und ausgewaschen, dadurch vollkommen von dem Chloralid gereinigt, im Vacuum getrocknet und analysirt.

	Gefunden.	Berechnet für C_2HCl_3O .
C	16.15	16.30
H	0.88	0.68.

0.591 Grm. Substanz..

0.350 Grm. $CO_2 = 0.095454 \dots$ Grm. C.

0.047 Grm. $H_2O = 0.005222 \dots$ Grm. H.

¹⁾ Man darf nicht zu lange und nicht zu stark kochen. Frisch dargestelltes unlösliches Chloral geht beim längeren Kochen mit Wasser oder Alkohol auf einmal in das Chloralhydrat resp. Chloralalkoholat über.

Nach H. Kolbe soll das unlösliche Chloral durch Erhitzen auf 180° in einer zugeschmolzenen Röhre in das gewöhnliche umgewandelt werden. Ich habe vorgezogen, diese Umwandlung in einem Hofmann'schen Apparate im luftleeren Raum vorzunehmen. Jedoch selbst bei Anwendung des Anilindampfes war die Dissociation zu schwach, so dass ich Naphtalindampf anwenden musste. Die Dampfdichtebestimmung ging dann sehr glatt und es wurde gefunden $D = 5.00$, während die Dampfdichte des gewöhnlichen Chlorals verlangt $D = 5.12$.

$$\begin{array}{llll} G = 0.232 \text{ Grm.} & t = 20^{\circ} & & \\ B = 0.736^m & l = 0.230^m & & D = 5.00. \\ V = 124.4 \text{ CC} & l' = 0.072^m & & \\ T = 218^{\circ} \text{ C.} & s = 0.034^m & & \end{array}$$

Nach Beendigung des Versuches blieb in dem Eudiometer eine farblose Flüssigkeit, die schon im Wasserdampfe die Dampfdichte des gewöhnlichen Chlorals zeigte.

$$\begin{array}{llll} G = 0.232 \text{ Grm.} & t = 25^{\circ} & & \\ V = 110.2 \text{ CC.} & l = 0.218^m & & D = 4.8. \\ B = 0.741^m & l' = 0.170^m & & \\ T = 100^{\circ} \text{ C.} & s = 0.00075^m & & \end{array}$$

Die Bildung des Chloralids und des unlöslichen Chlorals sind also zwei ganz verschiedene Processes, die bei dem Zusammentreffen des Wassers mit einem grossen Ueberschuss von Chloral zu gleicher Zeit verlaufen können¹⁾. Was aber der Bildung des unlöslichen Chlorals anbetriift, so erlaube ich mir noch folgendes anzugeben. Wäre nicht Wasser, sondern die geringen Spuren der Salzsäure die Hauptursache des Polymerisiren des Chlorals, so sollte die Polymerisation weiter fortschreiten, ohne weiteren Zutritt der Feuchtigkeit. Wenn wir jedoch die Röhren zuschmelzen, gleichgültig ob das Chloral schon zum Theil polymerisirt war, so hört die Polymerisation auf, sobald die angezogene Feuchtigkeit sich mit dem Chloral zu Chloralid und Salzsäure umgesetzt hat. Oeffnen wir die Röhre wieder, so setzt sich die Polymerisation wieder fort. Es können also nur die geringen Spuren des Wassers und dessen Wanderung zwischen den Chloralmolekülen als die Hauptbedingung der Polymerisation betrachtet werden. Und man kann sogar annehmen, dass hier Chloral selbst dieselbe Rolle spielt, wie z. B. Schwefelsäure, Zinkchlorid, Salzsäure etc. bei der Polymerisation der anderen Aldehyde. Die Wirkung der letzten Substanzen scheint mir nur darauf zu beruhen, dass sie den Ueberschuss des Wassers beseitigen und nur dadurch die Wanderung der übrigbleibenden Wasserspuren verursachen.

Lemberg, im August 1875.

¹⁾ Dass ich bei diesen Versuchen, neben unlöslichem Chloral kein Chloralid nachweisen konnte, erklärt sich einfach dadurch, dass es sich nur in sehr geringen Quantitäten bilden konnte und mit fremden Dämpfen zu leicht flüchtig ist.

416. **Julijan Grabowski: Ueber die Einwirkung des Chlors auf Aceton.**

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

Gelegentlich der Darstellung von Dichloraceton machte ich die Beobachtung, dass, wenn trocknes, genau zwischen 56—57° C. siedendes, (im Apparate von Lebel und Henninger) fractionirtes Aceton bei gewöhnlicher Temperatur mit trockenem Chlorgase gesättigt, hierauf im Chlorstrom auf dem Wasserbade erwärmt und schliesslich der Destillation unterworfen wird, anfangs viel Wasser und viel Dichloraceton übergeht und später das Thermometer bis auf 170° C. steigt. Zwischen 170—180° geht in grosser Menge ein im Wasser untersinkendes und an der Luft sich bräunendes Produkt a über. Bei weiterer Destillation entweicht viel Salzsäure und die zwischen 180 bis 210° übergehende Flüssigkeit b wurde gleich in der Vorlage ganz schwarz. Im Kolben blieb endlich eine kohlige Masse, die nicht weiter destillirt werden konnte, zurück.

a) Die bis 170° C. siedenden Destillate habe ich, nachdem sie vom Wasser getrennt und über Chlorcalcium getrocknet waren, der fractionirten Destillation unterworfen. Auf die Weise erhielt ich zwei zwischen 115—140° und zwischen 140—170° siedende Portionen, von denen die erste nach mehrfachem Fractioniren sich als reines Dichloraceton erwies. Die zweite ging bei wiederholter Destillation hauptsächlich zwischen 130—140° über. Es wäre dies danach das gleiche Produkt, welches einerseits Mulder, andererseits Barbaglia (durch Abkühlen der zwischen 140—170° siedenden Fraction) erhielt. Bei wiederholter Destillation dieses Produktes fiel das Thermometer stets, bis zuletzt fast die ganze Menge sich als reines bei 120° C. siedendes Dichloraceton erwies. Es geht hieraus hervor, dass das feste Dichloraceton von Barbaglia, sowie das zwischen 135—140° C. siedende von Mulder und das von Markownikoff, nur polymere Modificationen (wie dies auch Barbaglia vermuthete) des gewöhnlichen Acetons sein müssen.

Das von mir erhaltene Dichloraceton siedete bei 120° C. Sein Geruch, anfangs angenehm, dem Geranium ähnlich, ist nachher scharf durchdringend und reizt die Schleimhäute stark. Die Dampfdichte (im Hofmann'schen Apparate im Amylalkoholdampf bestimmt) wurde gleich 4.42 gefunden. Nach der Formel $C_2H_4Cl_2O$ berechnet ist sie = 4.40

G 0.053 Grm.	T = 132°	
V 72.6 CC.	t = 27°	
B 736 ^{mm}	l = 285	D = 4.42.
l + l' = 591	l = 307	

Die zwischen 170—180° C. übergegangene Fraction wurde zunächst mit einer verdünnten Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure behandelt, hierauf mit Wasser, mit verdünnter Kalilauge und wieder mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und mehrfach fractionirt. So erhielt ich schliesslich eine fast farblose, auch nach längerem Stehen an der Luft nicht dunkelnde Flüssigkeit von constantem Siedepunkte 186° C. bei 735^{mm}, spec. Gew. 1.330 bei 29° C. und der empirischen Zusammensetzung $C_5 H_7 Cl_3 O$. Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar in jedem Verhältnisse, von concentrirter Schwefelsäure wird sie leicht unter Entwicklung von Salzsäure zersetzt.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergab:

C	32.32
H	3.88

d. h. 0.507 Grm. Substanz

0.601 Grm. CO_2 = 0.163909 Grm. C

0.177 Grm. $H_2 O$ = 0.019666 Grm. H.

Die Chlorbestimmung ergab

Cl	55.35
----	-------

d. h. 0.312 Grm. Substanz

0.6985 Grm. $AgCl$ = 0.17269714 Grm. Cl.

Die Formel $C_5 H_7 Cl_3 O$ verlangt:

C	31.83
H	3.70 und D = 6.56
Cl	55.97.

Das Molekulargewicht der Verbindung $C_5 H_7 Cl_3 O$ wurde bestätigt durch die Dampfdichtebestimmung, die im Hofmann'schen Apparate im Anilin- und Naphtalindampfe genommen wurde.

Dampfdichte im Anilindampfe:

G = 0.133 Grm.	t = 25°	
V = 88.2 CC.	l = 260 ^{mm}	
B = 737 ^{mm}	l' = 245 ^{mm}	D = 6.60.
T = 185°		

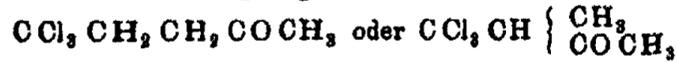
Dampfdichte im Naphtalindampfe:

G = 0.137 Grm.	B = 736 ^{mm}	l = 270	t = 30°
V = 94 CC.	T = 218° C.	l' = 202	D = 6.55.

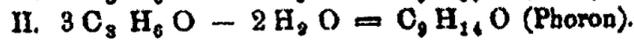
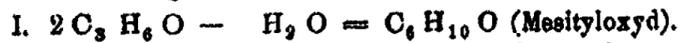
Aus 450 Grm. reinen Acetons erhielt ich über 400 Grm. des rohen, zwischen 170—180° C. siedenden, und daraus gegen 100 Grm. chemisch reinen Produktes.

Der empirischen Zusammensetzung nach ist die Verbindung $C_5 H_7 Cl_3 O$ isomer mit dem Amylchloral. Das letzte müsste bei der Oxydation mit Aetzkali Chloroform und Buttersäure oder Isobuttersäure geben. Die Substanz $C_5 H_7 Cl_3 O$ wird schon in der Kälte leicht von

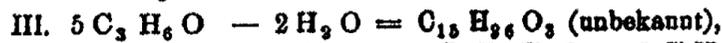
starkem Aetzkali angegriffen. Unter den Spaltungsprodukten habe ich zunächst das Chloroform durch die Siedepunktbestimmung, Geruch, und die Isonitribildung mit Anilin und alkoholischer Kalilauge constatirt. Buttersäure konnte ich nicht auffinden. Wäre die Molekularstruktur dieser Verbindung folgende:



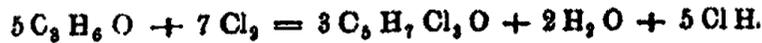
so hätten wir hier ein dreifach gechlortes Propyl- oder Isopropylmethylketon. Was die Entstehung dieser Verbindung betrifft, so scheint sie mir auf einer eigenthümlichen Condensation des Acetons zu beruhen. Berücksichtigt man, dass bei ihrer Entstehung viel Salzsäure und Wasser durch das Chlor aus dem Aceton abgespalten wurde, so ist die Annahme berechtigt, dass hier eine ähnliche Condensation stattgefunden hat, wie sie von A. Baeyer bei der Einwirkung von Salzsäure auf Aceton, d. h. bei der Bildung des Mesityloxyds und Phorons (resp. auch Mesitylens) beschrieben wurde. Wie bekannt, beruht die Entstehung dieser beiden Substanzen auf folgender Reaction:



und in dem vorliegenden Falle:



oder einfach



b) Die zwischen 180—210° übergegangene Fraction darf, nach dem Entfärben mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromatlösung, nicht mit Kalilauge behandelt werden. Ich habe sie daher nur mit Wasser gewaschen und mit überhitzten Wasserdämpfen bei 180° überdestillirt. Das erhaltene, fast farblose Produkt, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt, ging ganz zwischen 200—230° C. über, wobei jedoch sich viel Salzsäuredämpfe entwickelten und eine theilweise Zersetzung erfolgte. Nach vielfachem Fractioniren erhielt ich schliesslich folgende Portionen, deren relative Mengen bei fortgesetztem Fractioniren sich nicht mehr änderten

bis 200°	11 Grm.	210—215°	9 Grm.
200—205°	7 Grm.	215—220°	7 Grm.
205—210°	8 Grm.	über 220°	6 Grm.

Die Chlorbestimmung in den zwischen 200—220° übergegangenen Fractionen ergab folgende Zahlen:

I.	II.	III.	IV.
200—205°	205—210°	210—215°	215—220°
Cl 51.92 pCt.	50.00 pCt.	52.82 pCt.	54.02 pCt.

- I. 0.350 Grm. Substanz
 0.735 Grm. Ag Cl = 0.1817214 Grm. Cl.
 II. 0.302 Grm. Substanz
 0.635 Grm. Ag Cl = 0.1569974 Grm. Cl.
 III. 0.227 Grm. Substanz
 0.485 Grm. Ag Cl = 0.1199825 Grm. Cl.
 IV. 0.405 Grm. Substanz
 0.885 Grm. Ag Cl = 0.2188074 Grm. Cl.

Bei der fractionirten Destillation blieb das Thermometer am längsten constant zwischen 206—208°. Aus dem Grunde wurde von der Fraction 205—210° C. die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ausgeführt. Sie ergab folgende Zahlen:

C 34.68
 H 4.18

- d. h. 0.420 Grm. Substanz
 0.534 Grm. CO₂ = 0.1456363 Grm.
 0.157 Grm. H₂O = 0.017444 Grm. H.

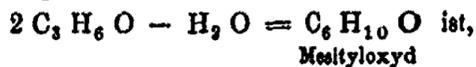
Eine Dampfdichtebestimmung in der zwischen 210—215° siedenden Fraction im Hofman'schen Apparate in Naphtalindämpfen ausgeführt, führte zu folgendem Resultate:

G = 0.071 Grm. T = 218° l' = 305
 V = 75.4 CC. t = 30° D = 7.55.
 B = 734^{mm} l = 270^{mm}

Es ergibt sich hieraus, dass die Zusammensetzung des zwischen 205—210° siedenden Produktes, der Formel des Trichlormesityloxyds ziemlich gut entspricht. Für die Formel C₆H₇Cl₃O

	berechnet	gefunden
Dampfdichte	7.0	— 7.55
Kohlenstoff	35.73 pCt.	34.68 —
Wasserstoff	3.47 -	4.18 —
Chlor	52.85 -	50.00 52.82

und seine Entstehung kann nicht verwundern, wenn



so ist das Trichlormesityloxyd nur ein Produkt der weiteren Einwirkung von Chlor und Salzsäure auf Aceton, d. i.



Inwiefern jedoch die von mir analysirte Substanz wirkliches Trichlormesityloxyd ist, muss durch weitere Untersuchungen aufgeklärt werden. Für jetzt will ich mich nur auf die Beschreibung der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Substanz beschränken.

Sie ist eine schwere, fast farblose Flüssigkeit, ihr Siedepunkt liegt zwischen 206—208°. Das spec. Gewicht ist gleich 1.326 bei 26° C.

Beim Destilliren färbt sie sich dunkel-violett jedoch hellt sie sich nachher wieder auf. Von concentrirter Kalilauge wird sie heftig zersetzt; wobei ein harziges, braunes Produkt von aldehydischem Geruch entsteht. Das Trichlormesityloxyd selbst riecht scharf, durchdringend, dem Bichloraceton ähnlich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es braun gefärbt, gleichzeitig entweicht Salzsäure und tritt vollkommene Zersetzung ein.

Lemberg, im October 1875.

417. J. A. Roorda Smit: Einwirkung des schwefligsauren Ammons auf Nitrobenzol.

(Eingegangen am 1. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Piria war der erste der das schwefligsaure Ammon auf Nitro-körper einwirken liess. (Piria, *Sull' azione del solfito d'ammoniaca sulla nitronaftalina*, Pisa 1858 und auch *Annal. Chem. Pharm.* LXXVIII, Seite 31.)

Das Nitronaphtalin wurde in Weingeist gelöst, dann wurde eine wässrige Lösung von schwefligsaurem Ammon zugesetzt. Dies Gemisch wurde im Wasserbade erhitzt und Kohlensäurem Ammon hinzugefügt, um eine alkalische Reaction zu behalten. Er bekam so die Ammonsalze zweier isomeren Säuren der Naphtion- und Thionaphtamsäure, denen beide die empirische Formel $C_{10}H_7N_2SO_3$ zukam.

Laurent zeigte, dass die Naphtionsäure eine Amidonaphtalin-sulfonsäure war. Bei Einwirkung von starker Schwefelsäure auf Nitronaphtalin, erhielt er eine nitrirte Naphtylsulfonsäure, und diese gab bei Reduction durch Ueberführen der NO_2 in die NH_2 -Gruppe eine Säure, die sich mit Piria's Naphtionsäure identisch erwies. (*Compt. rend.* XXXI, p. 537).

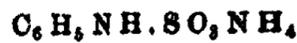
Die Naphtionsäure ist also $C_{10}H_6 \begin{Bmatrix} N \\ SO_3H \end{Bmatrix}$, während der Thionaphtamsäure die Structur $C_{10}H_7.NH.SO_3H$ zukommt.

Später haben auch Carius und Hilkenkamp die Reaction des schwefligsauren Ammon auf die Nitroderivate der Benzolreihe angewandt.

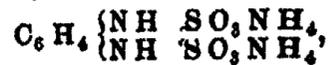
Hilkenkamp (*Ann. Chem. Pharm.* XCV, p. 36) löste Nitrobenzol in absolutem Alkohol und setzte auf 1 Mol. des Nitrokörpers 3 Mol. festes schwefligsauren Ammon zu. Er erhitzte dann während 6 und 7 Stunden im Wasserbade und hielt die Reaction alkalisch durch Zusetzen von Kohlensäurem Ammon und indem er fortwährend die ammoniakalische Destillate zu der Reactionsmasse zurückgab.

Die Masse wurde dann vom abgetrennten schwefelsaurem Ammon abfiltrirt, und gab die alkoholische Lösung nach einiger Zeit Krystalle, Nadeln und Plättchen.

Die Nadeln waren wesentlich sulfanilsaures Ammon



während Hilkenkamp meint, die Plättchen seien



weil das von ihm angewandte Nitrobenzol mit Dinitrobenzol verunreinigt war.

Die durch Carius erhaltenen Resultate sind von den vorigen wesentlich verschieden (Ztschr. f. Chem. 1861, p. 638). Er liess auf Nitrobenzol, Nitrotoluol u. s. w. festes schwefligsaures Ammon einwirken, und fügte während der Reaction festes kohlensaures Ammon zu.

Er erhielt die Ammonsalze der Disulfanilsäure



Der von ihm angewandte Alkohol war nicht absolut, auch hielt er nicht so sorgfältig die Reaction alkalisch wie Hilkenkamp. Durch die Verschiedenheit der Resultate von Carius und Hilkenkamp fühlte ich mich veranlasst, diese Reaction zu wiederholen. Leider sind meine Resultate nicht besonders reichhaltig.

Mein Nitrobenzol hatte ich mir aus dem käuflichen durch Destillation dargestellt. Nur die Hälfte der Flüssigkeit wurde abdestillirt, um Explosion von beigemengtem Dinitrobenzol zu vermeiden.

Das schwefligsaure Ammon stellte ich mir dar, indem ich feuchtes SO_2 und NH_3 in absoluten Alkohol leitete. Diese Methode (von Muspratt) ist die einzig gute, um das Salz rein zu bekommen. Leitet man zu viel SO_2 ein, so löst sich das saure Salz in Alkohol, führt man aber mehr NH_3 hinzu, so wird es vollständig niederschlagen. Das so dargestellte Salz wurde unter einer Schicht absoluten Alkohols aufbewahrt, um es vor Oxydation zu schützen; es enthielt keine Spur von Sulfat.

60 Grm. Nitrobenzol und 170 Grm. schwefligsaures Ammon also 1 Mol. auf 3 Mol. wurden nach Zusatz von 1 Liter absoluten Alkohol am aufsteigenden Kühler im Wasserbade erhitzt. Um eine alkalische Reaction zu behalten, fügte ich kohlensaures Ammon zu. Da dieses jedoch sich bei dieser Temperatur stark zersetzt, so setzte es sich krystallinisch im Kühler ab, der dadurch gänzlich verstopft wurde. Nun setzte ich auf den Kolben eine Kugelvorlage von ca. 1 Liter Inhalt und verband mit derselben zwei Kühler, die abwechselnd benutzt wurden, so dass der eine immer gereinigt werden konnte. Nach zweitägigem Erhitzen enthielt die Flüssigkeit noch eine merkliche

Menge Nitrobenzol, nach 4 Tagen war es jedoch gänzlich verschwunden. (Jeden Tag wurde ca. 7 Stunden erhitzt.)

Eine andere Bereitung wurde nach Carius' Methode ausgeführt und die Reaction verlief hier etwas schneller. Bei einer dritten Operation nahm ich einen kleinen Ueberschuss von Nitrobenzol und folgte sonst wieder Hilkenkamp's Methode. Von den drei Bereitungen erhielt ich Krystalle, beim Befolgen von Hilkenkamp's Methode konnte ich nur undeutliche Plättchen wahrnehmen. Ich bemerke schliesslich, dass ein kleiner Ueberschuss von Nitrobenzol wesentlich vorthellhaft ist für die Ausbeute von sulfanilsaurem Salz.

Alle Krystalle waren ein wenig gefärbt, die der dritten Operation enthielten noch ein wenig unzersetztes Nitrobenzol. Sie wurde daher auf einer porösen Platte getrocknet und wiederholt mit ein wenig Alkohol befeuchtet, schliesslich wurde alles noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Nach diesen verschiedenen Manipulationen war die Ausbeute ziemlich klein, und weil ich damals diese Arbeit unmöglich fortsetzen konnte, mischte ich die Krystalle der drei Bereitungsweisen, und that dies mit desto ruhigerem Gewissen, weil alle Krystalle vollkommen dasselbe Ansehen hatten, auch die, welche ich nach Carius' Methode dargestellt hatte. Die Analysen dieser Krystalle, die eigentlich ein Gemisch sein sollten, stimmten genau mit der Formel $C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_3NH_4$.

1. 0.3076 Grm. gaben 0.4267 Grm. CO_2 und 0.1559 H_2O
2. 0.2946 - - 0.4061 - - - 0.1417 -
3. 0.1069 - - 0.1810 - $BaSO_4$
4. 0.1422 - - 25 CC. N bei $B = 760$, $t = 17^\circ$

Gefunden also

	1.	2.	3.	4.
C	37.61	37.59	—	—
H	5.21	5.38	—	—
S	—	—	16.84	—
N	—	—	—	14.73

Die Formel $C_6H_5 \cdot NH \cdot SO_3NH_4$
(Hilkenkamp)

verlangt
C 37.80
H 5.26
S 16.84
N 14.73

Die Formel $C_6H_5 \cdot N \begin{cases} SO_3NH_4 \\ SO_3NH_4 \end{cases}$ (Carius)

fordert
C 27.3
H 4.99
S 22.3
N 14.6.

Meinen Produkten kam also die erste Formel zu.

Weiter habe ich noch gezeigt, dass das phenylsulfanilsaure Ammon, wenn man es mit starker Kalilauge erhitzt, Anilin giebt; diese Reaction ist vollkommen analog der von Piria, der Naphtylamin erhielt, indem er das thionaphtamsaure Ammon mit Aetzkali erwärmte.

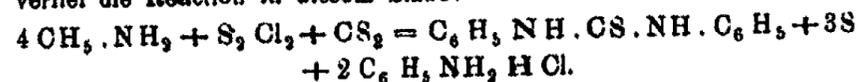
Ich habe weiter noch versucht, die Reaction von Piria von schwefligsaurem Ammon auf Nitronaphtalin zu modificiren und das feste Salz anzuwenden statt der wässrigen Lösung.

Diese Abänderung ist aber nicht vortheilhaft, es tritt wohl Reaction ein, aber sie fordert mehr Zeit und verläuft nicht so glatt wie Piria's ursprüngliche Methode.

418. J. A. Roorda Smit: Einwirkung von Chlorschwefel auf Anilin.

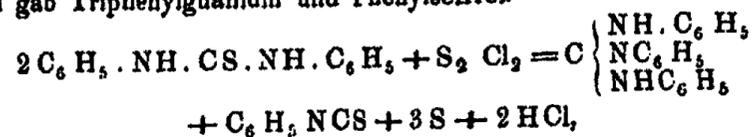
(Eingegangen am 1. November; verlesen in d. Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Schon früher haben Claus und Kral diese Reaction untersucht. (Diese Ber. IV, S. 99.) Da jedoch die Einwirkung beider Substanzen so äusserst heftig war, benutzten sie als Verdünnungsmittel Schwefelkohlenstoff. Sie versuchten zuerst die Reaction ohne Verdünnungsmittel, hierbei wurde aber das Anilinmolekül gänzlich zerstört, und sie bekamen eine violette Reactionsmasse, die im Wesentlichen nur aus Kohlenstoff und Schwefel bestand. Bei Verdünnung mit CS₂ verlief die Reaction in diesem Sinne:



Das Hauptprodukt war also Diphenylsulfoharnstoff, der sich auch direct aus CS₂ und Anilin bildet.

Der Diphenylsulfoharnstoff wurde durch S₂ Cl₂ weiter angegriffen und gab Triphenylguanidin und Phenylsenföhl.



Da ich mich für diese Reaction interessirte, entschloss ich mich, sie zu wiederholen, doch nahm ich als Verdünnungsmittel vollkommen wasserfreien Aether, statt des CS₂. Im Anfang hoffte ich zwar unter starker Abkühlung die Einwirkung von S₂ Cl₂ auf Anilin ohne Verdünnungsmittel stattfinden lassen zu können.

Beim Hinzufügen von S₂ Cl₂ zu Anilin sah ich nicht nur die violette Farbe, die Claus und Kral constatirt haben, sondern es traten ausserdem noch braune Dämpfe auf.

Die violette Reactionsmasse war löslich in Wasser und Alkohol (oder war darin sehr fein suspendirt). Nach längere Auswaschen blieb auf dem Filter eine dunkelgraue Substanz zurück, die in Wasser und Alkohol unlöslich war und sich nicht näher bestimmen liess.

Nach diesem ersten Versuch habe ich immer die Reaction bei starker Verdünnung mit sorgfältig über Ca Cl_2 und Aetzkalk und nachher über Natrium getrocknetem Aether stattfinden lassen.

Das Anilin war durch sorgfältige fractionirte Destillation aus dem Anilin des Handels gewonnen, es siedete genau bei 182° . Der Chlorschwefel enthielt gewöhnlich ein wenig mehr Schwefel als die Formel $\text{S}_2 \text{Cl}_2$ verlangt.

50 Grm. Anilin wurden in einem geräumigen Kolben in ungefähr $\frac{1}{2}$ Liter wasserfreien Aether gelöst, der Kolben war mit Rückflusskühler und mit einem Scheidetrichter, worin sich 18 Grm. $\text{S}_2 \text{Cl}_2$ befanden, verbunden.

Das Schwefelchlorür wurde jetzt langsam unter Schütteln der Anilidlösung zugetropft. Obwohl der Kolben sorgfältig abgekühlt und die Lösung ziemlich verdünnt war, war die Reaction noch immer sehr heftig, während salzsaures Anilin, Schwefel und in Aether unlösliche Produkte niedergeschlagen wurden. Die ätherische Lösung wurde durch Filtriren hiervon geschieden.

Bei mehreren Versuchen gelang es mir nicht, ein krystallinisches Produkt aus der ätherischen Lösung abzuscheiden, und lies sich auch kein krystallinisches Nitroderivat aus dem öligen Rückstande, der nach dem Abdestilliren des Aethers im Kolben zurückblieb, darstellen. Ich erhitzte diesen Rückstand und es ging bei 180 — 183° ein wenig Anilin, von 220 — 230° ein gelbliches Oel von sehr unangenehmem Geruch über. Das Thermometer stieg fortwährend bis auf 180° , wobei die Masse im Kolben zu verkohlen anfang.

Im Destillate von 220 — 270° schieden sich Krystalle aus, die durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt wurden. Diese Krystalle waren theils weisse, seidenglänzende Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol, Schmelzpunkt 103° ; theils hellgelbe Prismen, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol. Unglücklicherweise konnte ich bis jetzt noch keine genügende Menge dieser Krystalle bekommen, um sie einer näheren Prüfung zu unterwerfen.

Ich entschloss mich dann, die ölartige Reaktionsmasse nach Entfernung des Aethers im Vacuum einer Wasserluftpumpe zu destilliren. Bei 180 — 185° destillirte jetzt ein gelbliches Oel, dessen Geruch zugleich an Senföl und Anilin erinnert, löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und verdünnter Salzsäure. Auch hieraus konnte ich kein krystallinisches Nitroderivat bekommen. Das Oel entfärbt Bromwasser, während eine Trübung entsteht, wie von ausgeschiedenem Schwefel. Mit Pt Cl_4 entsteht in der wässrigen Lösung ein Niederschlag von seidenglänzenden Nadeln. Acetyl- und Benzoylchlorür reagiren schon in der Kälte und geben krystallinische Derivate. Bei gewöhnlichem Luftdruck ist die ölartige Verbindung nicht ohne Zersetzung flüchtig. Sie färbt sich grünlich an der Luft.

Die Analysen stimmen mit der Formel $C_{12}H_{12}N_2S$.

Gefunden.						Berechnet.
1.	2.	3.	4.	5.	6.	
C 66.7	66.9					C 66.66
H 5.89	5.69					H 5.55
S		12.1	14.16.			S 14.8
N				13.2	13.6	N 14.9

Das Platindoppelsalz gab Zahlen, die mit der Formel $C_{12}H_{12}N_2S \cdot 2HClPtCl_4$

übereinstimmen.

Gefunden.	Berechnet.
31.2 pCt. Pt	31.47.

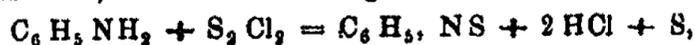
Ich habe die Substanz Thioanilid genannt, weil ich vermüthe, dass ihr die Structur $C_6H_5NH \cdots S \cdots NH.C_6H_5$ zukommt.

Wie mir mein Freund van t'Hoff mittheilte, hat Hr. Kekulé einige Bedenken gegen diese Annahme, ich habe darum angefangen, diese Formel näher zu prüfen.

Das Thioanilid ist also isomer mit dem Thioanilin von Merz und Weith. (Diese Ber. IV, S. 384.) Krafft erhielt diese Verbindung, indem er das Phenylsulfid erst nitrirte, und dann amidirte. (Diese Ber. VII, S. 384.) Der Schwefel ist hier also am Benzolkern gelagert. Durch die Bildungsweise des Thioanilins meinte ich genügenden Grund zu haben, ihm die oben erwähnte Structur zuzuschreiben, weil ich mir die Einwirkung von S_2Cl_2 auf Anilin vollkommen analog dachte, wie die von C_6H_5OCl , $C_6H_5.CO.Cl$ u. s. w.

Die Reaction konnte dann dargestellt werden durch die Gleichung:
 $4C_6H_5NH_2 + S_2Cl_2 = (C_6H_5NH)_2S + 2C_6H_5NH_2HCl + S$
 Doch ist dieses jedenfalls noch zu entscheiden.

Weil die Ausbeute an Thioanilid immer ziemlich unerquicklich ist, glaubte ich, dass noch eine tiefergehende Reaction stattfand:

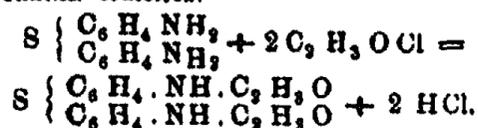


doch bin ich mit Versuchen in dieser Richtung noch zu wenig fortgeschritten, um darüber Näheres zu berichten. Jedenfalls würde das erwähnte Produkt von grossem Interesse sein, denn es wäre das Phenylderivat des Schwefelstickstoffs, wenn man diesen mit Laurent als HNS annimmt. Auf anderen Wegen werde ich ein Aethylderivat dieser Verbindung versuchen darzustellen, und vielleicht lässt sich aus dem Schwefelstickstoff auch noch das Amid $NH_2.S.NH_2$ bereiten, worüber ich später berichten werde.

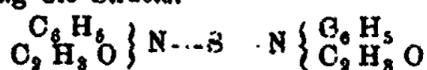
Acetylderivat. Zu einer Lösung von Thioanilid in wasserfreiem Aether wurde langsam Acetylchlorür gefügt. Es schied sich ein blendend weisses Pulver aus, das aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die lufttrocknen Krystalle schmolzen bei 125° bis 126° .

	Gefunden.	Berechnet.
N	9.62	9.33
S	10.66	10.23.

Diese Verbindung ist also isomer mit dem Diacetylthioanilin von Merz und Weith (loc. cit.), das sie durch Einwirkung von Acetylchlorür auf Thioanilin erhielten.



Aus demselben Grunde, wie ich oben anführte, glaube ich, dass meiner Verbindung die Structur



zukommt

Versuche dieses Derivat aus S_2Cl_2 und Acetanilid darzustellen, gaben bis jetzt keinen Erfolg.

Das Benzoylderivat wurde erhalten indem man Benzoylchlorür zu einer Lösung von Thioanilid in wasserfreiem Aether tropfen zu liess.

Es ist wenig löslich in kaltem, besser in siedendem Alkohol, und krystallisirt in Plättchen, die bei 150° schmelzen.

Eine Stickstoff- und eine Schwefelbestimmung stimmen genau mit der Formel

$$\left(\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \end{array} \right\} \text{N} \right)_2 \text{S}.$$

	Gefunden.	Berechnet.
N	7	6.6
S	8.5	7.54

Schliesslich spreche ich Hrn. Janse meinen freundlichen Dank aus für das Wohlwollen womit er mich bei dieser Arbeit so eifrig unterstützt hat.

Burum, (Frierland-Holland) 21. October 1875.

419. B. Tollens: Bemerkungen zu der vorläufigen Mittheilung von Linnemann und Penl: Die Oxydationsprodukte des Acroleinbromids durch Salpetersäure.

(Diese Berichte VIII, 1097.)

(Eingegangen am 9. November.)

Mit einer gewissen Gereiztheit hat sich Hr. Linnemann in einigen Abhandlungen über Arbeiten, welche von verschiedenen Thatsachen und Theorien aus der Allylgruppe handeln, geäussert¹⁾. und

¹⁾ Diese Berichte VI, 1520; VII, 854; VIII, 1095.

zwar speziell über die Untersuchungen, welche ich in Gemeinschaft mit einigen Mitarbeitern ausgeführt habe¹⁾).

Ich habe bisher geschwiegen, weil mir in meiner jetzigen Stellung die Zeit fehlt, weiteres, ausgedehntes, experimentelles Material über diese Gegenstände zu Tage zu fördern, und weil in Erlenmeyer's Laboratorium Versuche im Gange sind, welche entscheiden sollen, ob Linnemann's Auslassungen gegen meine Arbeiten wirklich die Berechtigung haben, welche man Angesichts der wegwerfenden Ausdrucksweise, dieser Chemikers voraussetzen veranlasst wird. Ich kann mir jedoch nicht versagen, zu der letzten Publication von Linnemann und Penl schon jetzt einige Bemerkungen zu machen.

Linnemann zog aus vorläufig angestellten Versuchen in einer früheren vorläufigen Notiz²⁾ den Schluss, dass die von ihm durch Oxydation von Acroleinbibromid erhaltene Säure weder meine α noch meine β -Bibrompropionsäure sei, in der neuen Mittheilung³⁾, sagt er jedoch das Gegentheil, nämlich, dass das Oxydationsprodukt wirklich β -Bibrompropionsäure ist, dass also aus Acrolein in der That durch Verbinden mit Brom und Oxydiren dasselbe Produkt entsteht, wie aus Allylkohol bei derselben Operation und aus Acrylsäure⁴⁾ beim Verbinden mit Brom⁵⁾.

Statt nun mit seinem Irrthum zugleich auch den durch meine Formeln ausgedrückten Zusammenhang der drei Substanzen Allylkohol, Acrolein, Acrylsäure zuzugestehen, schweigt er darüber und zwar, wie es scheint, weil er, als er noch das Gegentheil gefunden zu haben glaubte, gesagt hatte⁶⁾: „dieses Resultat (die Nichtidentität der erhaltenen Bibrompropionsäuren) würde die Behauptung, dass das Acrolein zum Allylkohol nicht in dem Verhältnisse steht, wie es die Tollens'schen Formeln zum Ausdruck bringen, bestätigen: denn im letzteren Falle müsste das Acroleinbibromid bei der Oxydation dieselbe Bibrompropionsäure liefern, wie das Allylkoholbibromid, was soweit die Thatsachen bis jetzt sprechen, nicht der Fall ist.“

Den Grund für seine frühere Meinung, die von ihm erhaltene Bibrompropionsäure sei nicht identisch mit meiner β -Säure, findet Linnemann begreiflicherweise nicht in seinen mangelhaften früheren Beobachtungen, sondern er sucht ihn darin, dass die in seiner neuesten Notiz aufgezählten Eigenschaften seiner Bibrompropionsäure aus Acroleinbibromid mit den Eigenschaften, welche ich von meiner β -Bibrom-

1) Ann. Chem. Pharm. 156, 159; 167, 220; 167, 240.

2) Diese Berichte VII, 869.

3) Diese Berichte VIII, 1097.

4) Ann. Chem. Pharm. 167, 257.

5) Die von mir vertretenen Formeln des Allylkohols, des Acroleins und der Acrylsäure erhalten durch diese Arbeiten ihres eifrigsten Gegners eine neue Stütze.

6) Diese Berichte VII, 869.

propionsäure aus Allyalkoholbromid angegeben habe, nicht in allen Punkten übereinstimmen sollen.

Zuerst wundert sich Linnemann, dass der von ihm angegebene sogen. doppelte Schmelzpunkt der Säure mir entgangen ist, und fragt, ob ich diese Bestimmungen stets nur mit zerriebener, nicht zuvor geschmolzener Säure angestellt habe. In der That habe ich zu diesen Schmelzversuchen, da ich die Hygroscopicität der Säure kannte, nur gepresste und zerriebene Säure angewandt, welche ich über Schwefelsäure getrocknet in das Schmelzröhrchen eingefüllt habe. Diese Säuren waren jedoch vorher, obgleich sie den Schmelzpunkt 64° zeigten, vielfach umgeschmolzen, denn durch dies Umschmelzen und Pressen¹⁾ war eben das Aufrücken des Schmelzpunktes auf 64° bewirkt worden. Wenn ich erkalten liess und wieder erwärmte, habe ich in der That einige Male einen niedriger liegenden Schmelzpunkt bemerkt, jedoch nicht für nöthig gehalten, dies anzugeben, da eine solche Erniedrigung durch mannigfache Ursachen wie geringe Quantitäten beim Schmelzen entstandener Zersetzungsprodukte, angezogene Feuchtigkeit u. s. w. entstanden sein konnte.

Jetzt finde ich (s. die folg. Abhandlg.), dass bei vorsichtigem Erhitzen der trocken in's Schmelzröhrchen gebrachten Säure auf $64-66^{\circ}$ und Vermeidung von Ueberhitzung der Schmelzpunkt nach dem Erstarren, wobei die Probe rasch wieder fest wird, fast immer $64-65^{\circ}$ bleibt, dass er jedoch bei weniger vorsichtigem Erhitzen auf $70-100^{\circ}$, wobei die erkaltete Säure zuweilen lange flüssig bleibt, herabgedrückt wird, und es ist klar, dass bei Linnemann's Verfahren der Aufsaugung der vorher geschmolzenen Säure in Capillarröhrchen ein vorgängiges Erwärmen der Säure über ihren Schmelzpunkt leicht vorkommen kann, und man auf die Linnemann'sche Weise nur bei grosser Vorsicht und unvollständigem Schmelzen der ursprünglichen β -Brompropionsäure den normalen Schmelzpunkt 64° findet.

Dass die β -Säure verschiedene Krystallformen zeigt, welche durch Berührung mit Proben der entsprechenden Form willkürlich hervorgerufen werden können, haben Münder²⁾, Wagner³⁾ und ich bereits angegeben, und es steht die von Linnemann beobachtete „Doppelschmelzigkeit“ mit dieser von uns beobachteten Eigenschaft der Säure in genauem Zusammenhang. (S. d. folg. Artikel.)

Uebrigens kann Linnemann nicht läugnen, dass ihm die Uebereinstimmung des von ihm und mir gefundenen Schmelzpunktes 64° „bedenklich auffallend“ erschien.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 227. Zur Beschleunigung des Krystallisirens habe ich zuweilen den Inhalt der Schalen mit etwas zurückbehaltener β -Brompropionsäure in Berührung gebracht.

²⁾ Diese Ber. IV, 806. Ann. Chem. Pharm. 167, 227.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 171, 841.

Linnemann wendet sich ferner gegen die von mir gewählte Bezeichnung „rhombische Tafeln“ und legt hier hinein den Begriff „Tafeln des rhombischen Systems“. Ob eine solche Auslegung dieser allgemein gebräuchlichen Benennung für verschobene Vierecke oder Rauten¹⁾ zulässig ist, überlasse ich dem Urtheil Anderer; ich habe mich keineswegs über das Krystallsystem der β -Bibrompropionsäure geäußert, im Gegentheil²⁾ angegeben, dass wir nicht wissen, ob die zwei erhaltenen Formen verschiedenen Systemen angehören, und gesagt, dass die rhombischen Tafeln an Chloralhydrat³⁾ erinnern, und finde deshalb Linnemann's Bemerkung: „wir durften die krystallographischen Beobachtungen des Hrn. Tollens mit Beruhigung bei Seite legen“, nicht am Platz.

Linnemann monirt weiter, dass ich die von ihm (aus Wasser, Aether oder Schwefelkohlenstoff) erhaltenen Abstumpfungsfächen an den spitzen Seitenecken der Krystalle nicht erwähne; hierzu muss ich bemerken, dass mir solche Abstumpfungsfächen an reiner Säure nach dem Schmelzen mit oder ohne Wasser, sowie auch an Krystallen, welche sich aus der rohen Oxydationsflüssigkeit abgesetzt hatten, mikro- und makroskopisch nicht vorgekommen sind. An unreiner β -Bibrompropionsäure habe ich dagegen gelegentlich solche Abstumpfungen an den beiden spitzen Ecken oder meist nur an einer Ecke des Rhombus bemerkt, so dass Sechse- oder Fünfecke entstanden waren. Darüber, ob man Rhombentafeln, selbst wenn die übrigen Winkel schief sind, mit dem Anlegegoniometer (mit einer Latitude von einigen Graden) messen kann, überlasse ich Mineralogen, das voraussichtlich bejahende Urtheil zu fällen.

Nach Linnemann besteht noch ein Unterschied zwischen der von ihm dargestellten β -Bibrompropionsäure und meiner Beschreibung darin, dass seine Säure „in Wasser in allen Verhältnissen löslich“⁴⁾ ist, während Münder⁵⁾ und ich fanden, dass „von unserer Säure bei 11° 19½ Theile in 1 Theil Wasser löslich sind.“ Man kann von einem Körper, von dem beinahe 20 Theile in einem Theile Wasser sich lösen, allenfalls sagen, dass er fast in allen Verhältnissen in Wasser löslich sei, dass aber die Säure, wie Linnemann behauptet, als fester Körper in allen Verhältnissen sich in Wasser löst, ist einfach unmöglich.

Hinsichtlich der Zerfliesslichkeit der Säure⁵⁾ wäre vielleicht anzuführen, dass sie unter einer Glocke neben einem Gefäss mit Wasser zerfliesst, dass jedoch eine Menge von circa 12 Grm. sich in einer durch eine lose übergdeckte Glocke vor Staub geschützten Schale

¹⁾ S. d. Figur Ann. Chem. Pharm. 167, 241.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 227.

³⁾ Nach P. Groth (diese Ber. V, 676) krystallisirt dies monoklin.

⁴⁾ Trotzdem hat Linnemann diese Säure aus Wasser krystallisirt erhalten.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 228.

schon länger als zwei Jahre fest erhalten hat, und dass man das Zerfließen und Wiederkristallisiren mikroskopischer Präparate derselben (ohne Deckglas), je nachdem der Athem des Beobachtenden sie trifft, oder durch ein Blatt Papier davon abgehalten wird, sehr bequem und rasch beobachten kann.

Zu Linnemann's Hydrat bemerke ich, dass Münder und ich die Abscheidung der β -Säure durch Salpetersäure und Chlorcalcium ebenfalls schon vor 2 Jahren beschrieben¹⁾ haben. Die Säure scheidet sich ölförmig aus, wird jedoch nach einiger Zeit (bei Anwendung von Salpetersäure nach Einwerfung eines Körchens von β -Bibrompropionsäure) unter der Flüssigkeit fest.

Aus Linnemann's neuester vorläufigen Mittheilung scheint mir hervorzugehen, dass er meine Beobachtungen bestätigt und nur hier und da eine neue Beobachtung gemacht hat, wie es bei wiederholungen ähnlicher Arbeiten mit Benutzung der vom Vorgänger gelieferten Thatsachen kaum anders möglich ist. Ferner aber, dass es nur an Linnemann gelegen hat, dass er die aus Acroleinbromid erhaltene Säure nicht gleich als β -Bibrompropionsäure erkannt hat.

420. B. Tollens: Ueber den Schmelzpunkt der β -Bibrompropionsäure.

(Eingegangen am 9. November.)

Es sei erlaubt, einige von mir kürzlich gemachte Beobachtungen über β -Bibrompropionsäure, welche ich seit 2 Jahren von zwei verschiedenen Darstellungen aufbewahrt habe, mitzutheilen; sie stimmen einigermaassen zu Linnemann's Mittheilungen und sind conform den von Münder und mir früher angegebenen und eine Erweiterung der letzteren.

Die Säuren zeigen nach wiederholtem Umschmelzen und Pressen constant den Schmelzpunkt $64\text{--}65^\circ$, falls ich den Schmelzversuch anstelle, wie es die Vorsicht erfordert, und wie wir ihn immer ausgeführt haben; nämlich, falls ich das Becherglas mit Wasser und den $1\frac{1}{2}$ — 2^{mm} weiten Röhrchen, in welche die gepulverte Substanz gegeben ist, langsam auf die gewünschte Temperatur und nicht viel höher kommen lasse, also z. B. bei $59\text{--}61^\circ$ die Flamme lösche, so dass durch die Hitze des unter dem Becherglase befindlichen Sandbades die Hitze auf ca. 65° steigt. Lasse ich jetzt rasch oder langsam erkalten, so zeigt sich fast ohne Ausnahme wieder der Schmelzpunkt 64° , falls ich dagegen höher oder gar bis zum Sieden des Wassers

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 228.

erhitze (jetzt natürlich in zugeschmolzenen Röhren), so zeigt sich der Schmelzpunkt auf 50—51° herabgedrückt. Einige Male war er jedoch bei 64° geblieben, und andere Male änderte er sich beim Umschmelzen in diesen um. Wieder andere Male war die geschmolzene, erstarrte Säure durch Luftblasen in mehrere Schichten getrennt, von denen einige bei 51°, andere bei 64° schmolzen. Während der Erhitzung von 51° auf 64° krystallisierte die geschmolzene Säure zuweilen wieder, und letzteres war unfehlbar der Fall, wenn ich mit einem vorher in Berührung mit ursprünglicher Säure gebrachten Drahte den bei 51° geschmolzenen Inhalt der offenen Schmelzröhren berührte.

Die in zugeschmolzenen Röhren befindliche bei 51° schmelzende Säure behielt dagegen ihren Schmelzpunkt zuweilen lange bei, und dies um so länger, je enger das Röhren und je höher und dauernder die Temperatur, der sie temporär ausgesetzt gewesen, jedoch immer änderte er sich in 64°, sobald ich die Röhre öffnete und den Inhalt mit bei 64° schmelzender Säure berührte.

Ein sehr enges (ca. $\frac{1}{2}$ weites) Röhren, welches erst eine halbe Stunde in siedendem Wasser erhitzt, dann erstarrt und hierauf 12 Mal in 55° warmem Wasser geschmolzen und dann immer durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch zum Erstarren gebracht war, diente zu den folgenden mikroskopischen Beobachtungen, bei deren Beschreibung ich der Kürze halber die bei 64° schmelzende β -Brompropionsäure mit $\beta\alpha$, die bei 51° schmelzende Modification dagegen mit $\beta\beta$ bezeichne.

Etwas β -Säure wurde auf dem Objectträger mit möglichster Vorsicht geschmolzen und unter dem Mikroskop (schwache Vergrößerung [93 Mal] mit weiter Distanz) mit etwas $\beta\alpha$ -Säure berührt, wobei Rhomben ($\beta\alpha$) erschienen, welche bald zu dichten Massen erstarrten, und in welchen durch Berührung mit bei 64° schmelzender Säure keine Veränderung mehr hervorgebracht wurde.

Andere mikroskopische Proben derselben Säure gaben bei gleicher Behandlung, jedoch ohne Berührung mit $\beta\alpha$ -Säure, mehr nadelige oder federartige Krystalle, welche jedoch sogleich strahlig zusammewachsen; und noch deutlicher war dies der Fall mit einer auf dem Objectträger absichtlich vorher zum starken Dampfen erhitzten Probe. In einigen derartigen Objecten zeigten sich flache Tafeln mit nahezu rechten Winkeln (mittels des Mikrogoniometers wurden 89.7—91.6° gemessen), was in Präparaten der $\beta\alpha$ -Säure nie der Fall ist.

In einer anderen Probe wurden, als sie etwas erkaltet aber noch flüssig war, parallele Striche mit Platindrähten gezogen, welche vorher ausgeglüht und dann je mit der bei 64° ($\beta\alpha$) und der bei 51° schmelzenden ($\beta\beta$) Modification der β -Säure berührt worden waren.

Im ersten Augenblicke zeigten sich auf dem Wege des $\beta\alpha$ -Drahtes Rhomben, auf dem des $\beta\beta$ -Drahtes Nadeln, beide wuchsen zu dichten

strahligen Massen aus, welche sich bald berührten, worauf momentan Stillstand eintrat, doch sogleich die Krystalle der $\beta\alpha$ -Säure durch diejenigen der $\beta\beta$ -Säure hindurchwachsen und langsam das Ende des Präparates erreichten, so dass von der ursprünglichen Krystallisation der $\beta\beta$ -Säure nur Andeutungen in den langen Strahlen der $\beta\alpha$ -Säure sichtbar blieben. Zuweilen fand eine geringe Entwicklung von Bläschen (vielleicht in den Krystallen der $\beta\beta$ -Säure eingeschlossene Luft) bei dieser Umwandlung von $\beta\beta$ in $\beta\alpha$ Statt.

Das Durchwachsen einer Krystallisation durch eine andere beim Berühren mit $\beta\alpha$ -Säure ist ein gutes Kriterium für die Anwesenheit von $\beta\beta$ -Säure, und man braucht ein unter dem Mikroskop befindliches Object nur mit dem vorher ausgeglühten, dann befeuchteten und mit $\beta\alpha$ -Säure berührten Platindrahte zu überfahren, oder an dem Deckglase hinzustreichen, um sogleich, von dem Striche ausgehend, die langsam fortschreitende Bewegung ¹⁾ zu sehen, während ein Draht mit $\beta\beta$ -Säure nichts derartiges hervorruft.

Dem blossen Auge erscheint Säure, welche vorher die $\beta\beta$ -Form hatte und erst nachträglich in $\beta\alpha$ übergegangen ist, weisser, opaker und compacter als solche, welche nicht ihre Form geändert hat, und mit einiger Uebung kann man aus dem äusseren Ansehen der Röhren mit erstarrter Säure schon einigermaassen entnehmen, ob sie bei 64° oder bei 52° schmelzen werden.

Als Ursache der Bildung der $\beta\beta$ -Modification aus der ursprünglichen $\beta\alpha$ -Säure kann ich, wie schon angeführt, bis jetzt nur Erhitzung oberhalb des Schmelzpunkts nennen, denn Gegenwart von Salpetersäure oder Oxalsäure (Wagner und ich hatten letzteres geäussert) ist ohne Einfluss, so dass, wie Münder und ich es zuerst angegeben haben, die Eigenschaft, 2 Formen zu zeigen, der reinen Säure zukommt.

Die Bildung der schönsten Rhomben beobachtet man, wenn Gelegenheit zur Mutterlaugenbildung vorhanden ist, wenn also die Säure nicht ganz wasserfrei ist, oder wenn man ihr etwas Dibrompropylalkohol ²⁾ zusetzt, und das Durchfahren eines solchen Objects unter dem Mikroskope mit einem $\beta\alpha$ -Säure haltenden Drahte ist ein überraschender Versuch.

Das Verhalten der beiden Modificationen der β -Dibrompropionsäure ist vollkommen das von Zincke ³⁾ so genau beschriebene der Modificationen des Benzophenons, der labilen, bei 26° schmelzenden Modification entspricht die bei 51° schmelzende $\beta\beta$ -Säure, dem bei 48 — 49° schmelzenden Benzophenon die bei 64° schmelzende stabile

¹⁾ Eine wegen der Bewegung nur approximative Bestimmung des vorderen Winkels der wachsenden Strahlen der $\beta\alpha$ Säure ergab 76 — 77°

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 171, 317, 351.

³⁾ Diese Berichte IV, 576. Ann. Chem. Pharm. 159, 382.

$\beta\alpha$ -Bibrompropionsäure, und, wie nach einiger Zeit das bei 26° schmelzende Benzophenon in das bei 49° schmelzende übergeht, so wandelt sich die $\beta\beta$ -Bibrompropionsäure in offenen Schalen, beim Manipuliren, Pressen u. s. w., sowie besonders beim Berühren mit fermentartig wirkender $\beta\alpha$ -Säure nach einiger Zeit in die bei 64° schmelzende Modification um, während sie in zugeschmolzenen, engen Röhren oder in mit Deckglas versehenen Präparaten länger (wie lange habe ich noch nicht bestimmen können) der Umwandlung widersteht¹⁾.

421. C. Lorenz: Erwiderung.

(Eingegangen am 11. November.)

In dem 178. Bande der Ann. d. Chem. und Pharm. p. 380 veröffentlicht Hr. Forst eine vergleichende Untersuchung über die verschiedenen Darstellungsweisen des Stilbens mit besonderer Berücksichtigung der quantitativen Ausbeute, sowie der hauptsächlichsten Nebenprodukte. Bei dieser Gelegenheit wurde auch die von mir in diesen Berichten VII. p. 1096 angegebene directe Bereitung des genannten Kohlenwasserstoffs aus Toluol mittelst Bleioxyd in Anwendung gebracht. Die Versuche des Hrn. Forst ergaben jedoch statt der erwarteten Ausbeute von 16 pCt. nur sehr wenig Stilben, dafür aber eine so grosse Menge harziger, theerartiger Produkte, dass er diesen Weg bald wieder verliess. Nebenbei hebt er noch den Uebelstand hervor, dass das die Condensation einleitende Bleioxyd nicht lange vorhält, sondern in verhältnissmässig kurzer Zeit zu metallischem Eisen reducirt wird, dessen Entfernung aus den Röhren noch mit Schwierigkeiten verbunden sein kann. Um dem Ersuchen des Hrn. Forst — die genaueren Bedingungen anzugeben, durch deren präcise Beachtung die Operation von dem angegebenen (16 pCt.) Erfolge begleitet ist — nachzukommen, erlaube ich mir denselben auf meine Inauguraldissertation (Göttingen h. a.) zu verweisen, da jene von ihm benutzte Veröffentlichung in dem meist engen Rahmen dieser Berichte vielleicht zu wenig geeignet war, weiteren Untersuchungen als Grundlage zu dienen. Die Benutzung obiger Arbeit wird Hrn. Forst, wie ich hoffen darf, in die Lage versetzen die Schlussworte seiner Abhandlung bewahrheitet zu sehen, wonach die von mir beschriebene Methode nämlich bei der angegebenen Ausbeute als die beste und einfachste der bis jetzt bekannten Methoden bestehen bleiben müsste.

¹⁾ Ähnliche Verhältnisse existiren mehrfach, ich erinnere mich z. B. der gelegentlich gemachten Beobachtung, dass geschmolzene und erstarrte Monochloressigsäure zuweilen ihr Aussehen sehr ändert, indem plötzlich von einer Stelle aus die ganze strahlige Masse von einer mehr opaken Krystallisation durchzogen wird.

Wenn etwas gegen die Methode zu sagen wäre, so könnte es nur sein, dass der Aufwand an Leuchtgas und an Zeit für die einzelnen Operationen, welche aber, einmal im Gange, sich selbst überlassen werden können, etwas störend wirken; welche chemische Operation aber wäre von jeglichen Opfern freizusprechen? Auch in diesem Jahre habe ich mit kurzen Unterbrechungen in Gemeinschaft mit Hrn. Blumenthal mehr als vier Monate hindurch täglich mehrere Stunden zwei Apparate in Thätigkeit gehabt und beim Verbrauch von 5 Kilo käuflichem Toluol nahe an 700 Grm. Stilben vom Schmelzpunkte 119.5 bis 120.5 erhalten. Fünf besondere Proben, bei denen die Ausbeute von je 100 Grm. Toluol bestimmt wurde, lieferten als mittleres Resultat 16—18 pCt. Stilben. Harze und theerartige Produkte treten bei richtiger Einstellung des Apparates niemals auf, sondern ein gelbes Oel, welches aus unzersetzt überdestillirtem Toluol besteht, worin das Stilben und seine Nebenprodukte — Ditolyl, Diphenyl, Phenanthren, Anthracen — gelöst sind. Die Condensationsprodukte betragen ca. 40—50 pCt. des gelben Oeles.

Eine Erklärung für das Fehlschlagen der Versuche des Hrn. Forst bin ich daher ausser Stande hier anzugeben.

Der Verbrauch an Bleioxyd in Folge schneller Reduction kann füglich nicht als Uebelstand gelten, da sich dieser aus den chemischen Proportionen ergibt und die von mir angewandten Apparate stets 2—3 Stunden vorhalten. Was endlich die Entfernung des Blei's aus den Röhren anbetrifft, so ist das ein Reinigungsprocess, der vorgenommen werden muss wie jeder andere und sehr leicht durch Klopfen oder Schmelzen bewältigt wird, um so mehr, wenn eine grössere Anzahl von Röhren zur Verfügung steht.

Interessant dürfte es vielleicht noch für Hrn. Forst sein, zu erfahren, dass bereits im vergangenen Winter der Kahlbaum'schen Fabrik hieselbst der Auftrag wurde, nach der hier in Rede stehenden Methode Stilben darzustellen und dass auch in verhältnissmässig kurzer Zeit die gewünschte Menge geliefert wurde. Seitdem befindet sich Stilben in dem Preisverzeichnisse jener Fabrik.

Berlin, 8. November 1875.

422. Samuel P. Sadtler: Ueber eine neue Entstehungsweise der Tartronsäure.

(Eingegangen am 6. November; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bis jetzt war Tartronsäure (Oxymalonsäure) bekannt als Selbstzersetzungsprodukt der Nitroweinsäure und wurde als solches zuerst von Dessaignes¹⁾ beobachtet. Baeuer erhielt die Säure auch durch Einwirkung von Natriamalgam auf Mesoxalsäure.

¹⁾ Compt. rend. XXXIV, 731; XXXVIII, 44.

Wenn nun diese Tartronsäure identisch ist mit Oxymalonsäure, so liegt die Vermuthung nahe, dieselbe auch als Oxydationsprodukt des Glycerins auftreten zu sehen.

Aus nachfolgender Untersuchung scheint in der That sich eine derartige Entstehung der Tartron- oder Oxymalonsäure herauszustellen.

Ein Gewichtstheil Glycerin wird mit einem Gewichtstheile Wasser gemischt und zu der Mischung ungefähr ein und ein Viertel Gewichtstheile rauchende Salpetersäure gesetzt. Das Zusetzen der Säure geschieht mittelst eines langen Trichterrohres, um sie ohne Mischung auf den Boden des Gefässes zu bringen. Nach Verlauf von ungefähr 6 Tagen hat alle Gasentwicklung aufgehört, und wird jetzt die Flüssigkeit in gelinder Wärme zur Syrupsconsistenz verdampft, worauf man mit Wasser verdünnt und Bleicarbonat im Ueberschusse hinzufügt. Gefälltes Bleioxalat und ungelöstes Carbonat werden abfiltrirt und dies Filtrat nach einigem Concentriren zur Krystallisation hingestellt.

Bleiglycerat setzt sich in dicken Krusten ab, diese werden von der Mutterlauge getrennt und die Lösung des Bleiglycerates mittelst Schwefelwasserstoff vom Bleie befreit. Die Lösung ist entweder farblos oder strohgelb. Sie wird etwas concentrirt, mit Calciumcarbonat neutralisirt, nöthigenfalls filtrirt, und mit einem gleichen Volumen 95procentigem Alkohol versetzt. Die vorhandenen Calciumsalze werden zum grössten Theile sofort und vollständig nach zwölfstündigem Stehen gefällt.

War die Lösung concentrirt, so ist das Präcipitat körnig; war sie aber verdünnt, so fällt das Salz allmählig schon schuppenförmig heraus.

Zuerst hielt ich das Salz für reines Calciumglycerat. Allein beim Auflösen in warmem Wasser blieb ein Rückstand, der nur durch fortgesetztes Kochen in Lösung gebracht werden konnte. Dieser schwerlösliche Rückstand, belläufig der zehnte Theil des ganzen Salzes, wurde filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und erschien als glanzloses, weisses, fast unfühbares Pulver, sehr abstechend von dem krystallinischen Glycerate.

Nach dem Trocknen bei 100° C. bis zum constanten Gewichte wurden zwei Calciumbestimmungen durch Abdampfen mit concentrirter Schwefelsäure und Erhitzen bis zum constanten Gewichte gemacht.

0.5755 Grm. Salz gaben 0.4925 $\text{Ca SO}_4 = 25.22$ pCt. Ca.

0.1759 Grm. Salz gaben 0.1505 $\text{Ca SO}_4 = 25.16$ pCt. Ca.

Calciumtartronat enthält 25.32 pCt. Ca, während Calciumglycerat mit Einschluss von 2 Molekülen Krystallwasser nur 13.99 pCt. Ca enthält.

Zwei gleichzeitige Analysen des schuppigen Calciumglycerates gaben 11.65, respective 14.07 pCt. Calcium gegeben. Der Unterschied

war so gross, dass ich mir denselben nicht erklären konnte. Angenommen, es sei ein Atom Calcium in dem Salze, so findet man ein Molekulargewicht von 159. In Calciumtartronat ist dasselbe 158. Da die Tartronsäure zweibasisch ist, so muss natürlich das Molekulargewicht der Calciumverbindung geringer sein, als dasjenige der einbasischen Glycerinsäure. Zwei Verbrennungen waren erfolglos, da jedesmal unzersetztes Calciumcarbonat in der Röhre zurückblieb.

Mein Material war nun bedeutend zusammengeschrumpft, doch nahm ich den Rest, und fällte das Calcium durch Oxalsäure. Die so erhaltene freie Säure wurde verdampft und schied Krystalle aus.

Unter der Loupe erschienen diese als Tafeln, deren Gestalt sehr wohl übereinstimmte mit der aus Nitroweinsäure dargestellten tafelförmigen Tartronsäure. Bei einer mit jenen Krystallen vorgenommenen Verbrennung wurde leider durch einen dem Kaliapparate zugestossenen Unfall die Kohlenstoffbestimmung verloren. Doch will ich die Wasserstoffbestimmung hier folgen lassen.

0.4348 Grm. Säure gaben 0.1323 H₂O = 3.38 pCt. H.

Die Formel C₃H₄O₅ verlangt 3.38 pCt. H.

Die wichtige Reaction mit Jodwasserstoff konnte ich leider wegen Mangel an Material nicht vornehmen. Wäre die Structur symmetrisch, so müsste dabei α -Jodmalonsäure entstehen, die bei fortgesetzter Behandlung mit HJ oder Reductionsmitteln in Malonsäure übergehen würde.

Um grössere Mengen Tartronsäure zu erhalten, habe ich seither mehrere Portionen Glycerin oxydirt und die Produkte in gleicher Weise behandelt. Diesmal erhielt ich jedoch keine Tartronsäure oder doch nur Spuren des schwerlöslichen Calciumsalzes. Offenbar war die Oxydation in anderer Weise verlaufen, und kann man sich hierüber auch nicht wundern, da die Oxydation durch Salpetersäure kaum controllirt werden kann. So können sowohl Glycerin- als auch Tartronsäure in Oxalsäure übergehen, welche letztere stets in beträchtlicher, wenn auch wechselnder Menge entsteht.

Bei der Oxydation des Glycerins sind in der That eine Anzahl von Produkten beobachtet, von denen aber mehrere ohne Zweifel secundärer Natur sind.

So wies Heintz¹⁾ nach, dass Trauben-, Ameisen-, Glycol- und Glyoxalsäure neben Glycerin- und Oxalsäure vorkommen.

Ich beabsichtige in nächster Zeit den Oxydationsprocess des Glycerins durch Salpetersäure genau zu studiren, und vorzüglich die Bedingungen festzustellen, unter welchen Tartronsäure gebildet wird.

¹⁾ Ann. der Ch. und Ph. 152, 325.

423. H. Salkowski: Ueber die Usninsäure.

(Eingegangen am 18. November.)

Wie H. Schiff in der letzten Nummer dieser Berichte (S. 1359) mittheilt, hat Paternò auf dem diesjährigen italienischen Gelehrtencongress in Palermo einen Vortrag über Usninsäure, ihre vermeintlichen Isomeren und ein Pyroderivat der ersteren gehalten. Dieser Umstand nöthigt mich, die bisherigen Resultate einer noch in keiner Beziehung abgeschlossenen Untersuchung über Usninsäure, welche mich schon seit langer Zeit beschäftigt, hier vorläufig mitzetheilen. Die Schwierigkeiten, welche die Beschaffung des nöthigen Materiales bietet, haben den Fortschritt meiner Untersuchung leider sehr verzögert.

Unsere Kenntniss der Usninsäure, der in den einheimischen Flechten, wie es scheint, am verbreitetsten vorkommenden Flechtensäure, ist trotz der Untersuchungen von Rochleder und Heldt, Knop, Knop und Schnedermann, Stenhouse und Hesse immer noch gering im Vergleich mit der Kenntniss der in den ausländischen zur Farbstoffgewinnung benutzten Flechten enthaltenen Säuren. Zwar sind schon wiederholt Versuche zur Aufstellung einer Constitutionsformel der Usninsäure gemacht worden, dieselben verloren jedoch ihre Grundlage, als Stenhouse neuerdings¹⁾ seine frühere Angabe, dass Usninsäure bei trockener Destillation Betaorcin liefere, zurückzog und die Betaorcinbildung auf die sogenannte β -Usninsäure oder Cladonsäure beschränkte. Aus diesem Grunde zumal schien mir eine neue Untersuchung der Usninsäure wünschenswerth.

Da die frühere irriige Angabe von Stenhouse dadurch veranlasst war, dass derselbe aus einem Gemisch mehrerer Flechten dargestellte Säure untersucht hatte, so gebot es sich, von einem durchaus einheitlichen Material auszugehen. Ich wählte hierzu *Usnea barbata* Fr. (*florida* Hoffm.), welche von beigemischten anderen Flechten so viel als irgend möglich befreit wurde. Die Gewinnung der Säure geschah durch Ausziehen mit Kalkmilch (wobei unabhängig von der sehr verschiedenen Jahreszeit des Einsammelns 2 bis 3 pCt. der Flechte an roher Säure gewonnen wurden), ihre Reinigung durch Auskochen mit Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Benzol. Weder die Elementaranalyse der auf diese Art, noch der nach Stenhouse vermittelt Aetznatron und Essigsäure gereinigten Säure, obwohl unter einander gut übereinstimmend, passte auf die von Hesse aufgestellte und von Stenhouse bestätigte Formel $C_{18}H_{18}O_7$, ergab vielmehr einen bedeutenden Mindergehalt an Wasserstoff (fast 1 pCt.) und auch zu wenig Kohlenstoff. Nun ist hier zu bemerken, dass sämtliche bisher veröffentlichten Analysen der Usninsäure weniger Wasserstoff ergeben haben, als die obige Formel verlangt, obwohl immer noch erheblich

¹⁾ Ann. Chem. Ph. 155, 50.

mehr als die meinigen. Der Kohlenstoffgehalt ist in früherer Zeit etwas zu hoch, später immer in Uebereinstimmung mit obiger Formel gefunden worden. Da nun der Schmelzpunkt meiner Säure (193 bis 195°) niedriger liegt, als der von den genannten Autoren beobachtete (203°), und die weiter unten zu besprechenden Derivate mehr für eine Formel mit C_{18} als für die zu meinen Analysen am besten stimmende Formel $C_{17}H_{14}O_7$ sprechen, so bin ich vorerat geneigt anzunehmen, dass die von mir analysirte Säure noch nicht völlig rein gewesen sei.

Die für mich noch offene Frage der Formel der Usninsäure suchte ich zunächst durch Analysen von Salzen zu entscheiden, musste mich aber überzeugen, dass auf diesem Wege kein sicheres Resultat zu erhalten ist. Genauer untersucht habe ich die Salze von Kalium, Natrium, Barium und Strontium, welche sämmtlich gute, theils makroskopische, theils mikroskopische Krystalle bilden. Ihre Analyse führte zu Zahlen für das Aequivalentgewicht der Säure, die von 329.7 bis 347.1 schwanken ($C_{17}H_{14}O_7 = 330$, $C_{18}H_{18}O_7 = 346$). Ich übergehe daher die Details dieser Versuche sowie die Eigenschaften anderweitiger Salze und erwähne nur noch, dass die Usninsäure noch eine zweite Reihe von Salzen bildet, die doppelt so viel Metall enthalten, wie die ersteren. Eines derselben, das Calciumsalz, ist schon von Stenhouse beschrieben, jedoch nur in qualitativer Hinsicht, da die Analyse keine constanten Resultate gab. Dasselbe scheidet sich in kleinen, verwachsenen, mikroskopischen Blättchen aus, wenn man eine Lösung von Usninsäure in Kalkwasser anhaltend kocht. Das entsprechende Barium- und Strontiumsalz entstehen auf analoge Weise und besitzen gleiche Eigenschaften. Sie unterscheiden sich wesentlich durch ihre gelbe Farbe von den Salzen der ersten Reihe, welche mehr oder weniger farblos sind. Die Analyse dieser Salze, welche schwierig rein zu erhalten sind, lässt noch nicht mit Sicherheit entscheiden, ob sie basische Salze der Usninsäure oder Salze einer etwa der Diaterebinsäure analogen Säure sind. Die erstere Annahme ist jedoch wahrscheinlicher, da sie bei der Zersetzung mit Säuren gewöhnliche Usninsäure geben.

Zersetzungsprodukte der Usninsäure. Die Usninsäure weicht, so weit meine Erfahrungen reichen, in hohem Grade durch ihre relative Beständigkeit von anderen Flechtensäuren ab, welche — wie Orsellensäure und Evernsäure — schon bei gemässiger Einwirkung von Alkalien unter Wasseraufnahme resp. Abspaltung von Kohlensäure in kleinere Moleküle zerfallen. Bei der Usninsäure konnte ich eine analoge Zersetzung erst durch vorsichtiges Schmelzen mit Kalihydrat¹⁾

¹⁾ Die Angabe von Knop, dass eine Lösung von Usninsäure in überschüssigem Aetzalkali an der Luft rasch roth wird, kann ich nicht bestätigen. Die gelbe Lösung bleibt unverändert wenn die angewandte Säure rein war, wird aber im anderen Falle rasch braun. Auch die Lösung der reinen Säure in Ammoniak wird an der Luft nicht roth, sondern nur allmählig olivenfarben.

unter Zusatz von etwas Wasser bewirken. Es entsteht hierbei eine wohlcharakterisirte Säure, die sich von der Usninsäure durch ihre Farblosigkeit und die leichte Löslichkeit in Alkohol unterscheidet. In Wasser ist sie unlöslich, in Aether und Benzol, selbst siedendem, fast unlöslich, schwer löslich in Chloroform. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in feinen Nadeln, welche Krystallwasser enthalten. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 197° , lässt sich jedoch nicht genau bestimmen, da bei dieser Temperatur schon Zersetzung eintritt. Die Analyse entspricht, abgesehen von einem auch hier sich zeigenden Deficit an Wasserstoff am besten der Formel $C_9 H_{10} O_4$ ($C_9 H_8 O_4$?) und der Wassergehalt annähernd 1 Mol. Sie wäre sonach isomer mit der Everninsäure, Veratrumsäure, Umbellsäure und Hydrokaffeesäure, von denen sie sich jedoch durch die oben angegebenen Eigenschaften bestimmt unterscheidet; auch wird ihre wässerig-alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Die Lösungen der Säure in Alkalien und alkalischen Erden färben sich an der Luft äusserst rasch durch Sauerstoffaufnahme dunkel; aus diesem Grunde konnten bisher keine reinen Salze gewonnen werden, obwohl an ihrer Existenz nicht zu zweifeln ist. Silberlösungen reducirt sie schnell. Der Aethyläther entsteht nicht, wie wohl sonst in ähnlichen Fällen, durch anhaltendes Kochen der Säure mit Alkohol, aber durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung. Diese färbt sich dabei durch tiefere Zersetzung intensiv grün, namentlich beim Erwärmen. Trotzdem bleibt stets ein grosser Theil der Säure unangegriffen, von welcher man den entstandenen Aether, da derselbe in kohlensaurem Natron löslich ist, nur dadurch trennen kann, dass man die Lösung beider in Sodalösung mit Aether ausschüttelt, wobei die Säure in der alkalischen Lösung bleibt. Der Aethyläther krystallisirt aus wässerigem Alkohol in feinen farblosen Nadeln, die bei 147° schmelzen. Er wurde noch nicht analysirt.

Neben der beschriebenen Säure entsteht beim Schmelzen der Usninsäure mit Kali stets mehr oder weniger Essigsäure, etwas Kohlensäure und geringe Mengen harzartiger Produkte. Weitere Körper, wie Orcin und dergl. konnten nicht aufgefunden werden. Dies scheint dafür zu sprechen, dass die neue Säure das einzige primäre Zersetzungsprodukt ist und die Usninsäure somit 18 At. C enthält ($C_{18} H_{18} O_7 + H_2 O = 2 C_9 H_{10} O_4$?). Genaue quantitative Versuche müssen hierüber Aufschluss geben.

Versuche, aus der beschriebenen Säure zunächst ein weiteres Spaltungsprodukt abzuleiten, führten sehr bald zu einem schönen Körper, der im Allgemeinen das Verhalten eines Phenols zeigt. Derselbe entsteht bei vorsichtigem Erhitzen der Säure im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom und setzt sich unmittelbar hinter der erhitzten Stelle (ich bediente mich einer Verbrennungsöhre) als gelbes, zum

Theil aus langen Nadeln bestehendes Sublimat an. Die gelbe Farbe behält die Substanz — das „Sublimat“ — auch nach dem Umkrystallisiren aus Benzol, wodurch Spuren einer dunkler gefärbten Verunreinigung entfernt werden. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird sie in glänzenden, gelben, mehrere Centimeter langen Nadeln gewonnen, die bei 176° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Aether und Alkohol, weniger in Benzol, fast unlöslich in Wasser. In ätzenden Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe und wird durch Säuren, sowie durch anhaltendes Durchleiten von Kohlensäure wieder als amorpher Niederschlag gefällt. Letzteres Verhalten kann zur Trennung von beigemischter noch unveränderter Säure dienen; oder man behandelt hierzu die zuvor in amorphem Zustand übergeführte Substanz mit kleinen Mengen von Sodalösung (grosser Ueberschuss löst auch das Sublimat). Die Analyse scheint auf die Formel $C_8 H_{10} O_2$ (also gleich der des Betaorcins etc.) zu führen, jedoch zeigt sich auch hier wieder ein zu geringer Gehalt an Wasserstoff, so dass die Formel vielleicht auch $C_8 H_8 O_2$ sein kann. Jedenfalls glaube ich aber schon mit einiger Sicherheit behaupten zu dürfen, dass das Sublimat zu der Säure, aus der es entsteht, in dem Verhältniss eines um CO_2 ärmeren Körpers steht. Die Entwicklung von Kohlensäure bei seiner Bildung wurde qualitativ constatirt, ihre quantitative Bestimmung erschien von geringem Werth, da die Zersetzung nicht ganz glatt verläuft, sondern immer etwas aufgeblähte Kohle zurückbleibt.

Das Verhalten der Usninsäure, der daraus erhaltenen Säure und des Sublimationsproduktes würde sich am einfachsten erklären, wenn man letzteres an ein zweiatomiges Phenol $C_8 H_8 (OH)_2$, die neue Säure als $C_8 H_7 (OH)_2 CO_2 H$ und die Usninsäure als deren lactidartiges Anhydrid betrachtete, wodurch sie sich den bekannteren Flechtensäuren vollkommen anschliessen würde. Allein die Unlöslichkeit des Sublimats in Wasser, der bei sämtlichen Produkten constant beobachtete zu niedrige Wasserstoffgehalt, der vielleicht mit der gelben Färbung¹⁾ in einer Beziehung steht, scheint es mir nothwendig zu machen, diese Schlussfolgerung einstweilen noch auszusetzen. Gegenwärtig bin ich mit dem Versuch beschäftigt, ein Acetylderivat des Sublimationsproduktes darzustellen.

Von zahlreichen anderen vorläufigen Versuchen, die ich mit der Usninsäure angestellt habe, erwähne ich nur, dass sie beim Erhitzen mit Zinkstaub einen flüssigen Kohlenwasserstoff von eigenthümlichem, an Xylol und Terpene erinnerndem Geruch liefert.

Die Isomeren der Usninsäure, insbesondere die Cladonsäure habe ich bis jetzt nicht in den Kreis dieser Arbeit gezogen, da Sten-

¹⁾ Die gelbe Lösung von Usninsäure in Natronlauge wird, wie ich fand, durch Zinkstaub entfärbt. Ich habe dies Verhalten bis jetzt nicht weiter verfolgt.

house über die letztere eine genauere Untersuchung in Aussicht gestellt hat.

Die bisher nur vorliegende kurze Notiz über Paternò's Arbeit lässt leider nicht ersehen, ob und in wie weit sie mit der meinigen collidirt. Jedenfalls wäre es mir wünschenswerth, meine Untersuchung in der angedeuteten Richtung fortzusetzen.

Königsberg i. Pr., Universitätslaboratorium, d. 12. Nov. 1875.

424. G. Bruylants: Ueber die Produkte der trocknen Destillation des Colophoniums.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 13. November.)

Die Produkte der trocknen Destillation des Colophoniums sind bis jetzt schon öfter untersucht worden.

Hr. Frémy erhielt, als er ein Gemisch von Colophonium und Kalk destillirte, mehrere Produkte. Das erste, welches gegen 78° siedete, nannte er Résinon und gab ihm die Formel $C_{10}H_{18}O$. Ein zweites erhielt er, dessen Siedepunkt 148° und dessen Formel $C_{29}H_{46}O$ sein würde, und endlich noch ein sehr dichtes Oel, das Résinein ($C_{30}H_{30}O$), welches über 250° siedete¹⁾

Schiel gab den Namen Colophonon und die Formel $C_{11}H_{20}O_2$ einer Flüssigkeit, die er durch trockene Destillation des Colophoniums allein erhalten hatte und die gegen 97° siedete. Er betrachtete als Térében eine andere Flüssigkeit, die gegen 165° siedete²⁾.

Ich habe diese Arbeit wieder aufgenommen, und übergebe der Gesellschaft eine vorläufige Notiz über die Resultate meiner Untersuchungen.

Ich habe in einer eisernen Röhre, an der sich ein Kühler befand, ein Gemisch von gelöchtem Kalk und Colophonium destillirt. Die aufgefangene Flüssigkeit wurde der Destillation mit Wasserdampf verworfen.

Man erhält so eine ölige, gelbliche Flüssigkeit, welche, über Chlorcalcium getrocknet, gegen 50° zu sieden anfängt und vollständig bis 240° übergeht. Nach einige Rectificationen gelang es, mehrere Produkte, deren Siedepunkt beinahe constant ist, zu isoliren. Der erste Theil, welcher zwischen $40-60^{\circ}$ aufgefangen wurde, wurde mit Wasser gewaschen, welches ein wenig gewöhnliches Aceton löst. Die oben schwimmende getrocknete Flüssigkeit geht vollständig bis 50° über.

¹⁾ Annales de Chimie et de Physique.

²⁾ Schiel, Annalen der Chemie und Pharm. CXV, 96.

Natrium hat durchaus keine Einwirkung auf dieses Produkt; mit Brom verbindet es sich energisch. Eine Dampfdichtebestimmung gab folgende Resultate.

Dampfdichte 2.08; Molekulargewicht 71.

Die berechnete Dampfdichte und Molekulargewichte des Amylens sind 2.11 und 70; man kann also wohl das Produkt als Amylen betrachten.

Ein zweiter Theil siedet gegen 90—95°. Es ist eine Flüssigkeit von angenehmem Geruche, von brennendem Geschmacke, unlöslich in Wasser, worauf es schwimmt und in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar.

Die Bestimmung der Dampfdichte ergab.

Dichte = 3.03, Molekulargewicht = 88.

Die Dampfdichte und das Molekulargewicht von $C_5H_{10}O$ sind 2.97 und 86.

Dieser Körper bildet keine krystallinische Verbindung mit Natriumbisulfid, scheint sich jedoch mit Salzsäure zu verbinden. Wenn man ihn mit Phosphorpentachlorid behandelt, so entwickelt sich eine grosse Menge von Salzsäure.

Das Produkt dieser Reaction, getrennt von Phosphoroxychlorür, gewaschen mit Wasser und getrocknet über Chlorcalcium, geht bei der Destillation zwischen 80° und 140° über. Das Produkt, welches gegen 95° siedete, wurde analysirt. Ich fand darin 32.7 pCt. Chlor. Das einfach gechlorte Amylen C_5H_9Cl fordert 33.6 pCt. Chlor.

Ich habe die Gase, welche sich während der Destillation des Colophoniums entwickeln, durch Brom gehen lassen.

Ein Theil wird absorbirt, ein anderer geht unverändert hindurch, und besteht aus Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n+2} . Die so erhaltene Bromüre wurden der Destillation unterworfen. Die Flüssigkeit beginnt gegen 120° zu sieden, und das Thermometer steigt rasch bis 140°; der grössere Theil geht zwischen 140—150° über. Gegen 175° destillirt eine Flüssigkeit, die sich an der Luft rasch bräunt; zu gleicher Zeit entwickelt sich viel Bromwasserstoffsäure.

Nach einigen Rectificationen wurden die Theile, welche bei 125—130° übergangen, analysirt; ebenso diejenigen, welche gegen 145° siedeten.

Die gefundene Menge Brom stimmt sehr gut mit der, welche in dem Bibrompropylen enthalten ist.

Theil welcher zwischen 125—130° siedet.	Brom.	
	Gefunden.	Berechnet.
(Bibromäthylen)	84.8 pCt.	85.1 pCt.
Theil welcher gegen 145° siedet. (Bibrompropylen.)	78.7 pCt.	79.2 pCt.

Die gegen 145° siedende Flüssigkeit wurde der Einwirkung von kaustischem Kali in alkoholischer Lösung unterworfen. Nach mehrstündigem Sieden wurde das Produkt dieser Reaction in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen. Die ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche dichter als dieses ist, siedet gegen 65° . Die Bestimmung der Dampfdichte ergab folgende Resultate:

Dampfdichte = 4.15; Molekulargewicht = 120.

Die Dampfdichte und das Molekulargewicht des einfach gebromten Propylens sind 4.18 und 121.

Das Dibromür, welches unter Zersetzung bei 175° siedet, wurde auf dieselbe Weise behandelt. Die Bestimmung der Dampfdichte des erhaltenen Produktes bewies, dass ich es mit dem einfach gebromten Amylen zu thun hatte.

Ich hoffe binnen Kurzem die Fortsetzung meiner Untersuchungen, die Natur des Körpers $C_8H_{10}O$ betreffend, zur Kenntniss zu bringen.

Loewen. Laboratorium des Hrn. Prof. L. Henry.

Correspondenzen.

425. B. Gerstl, aus London, den 13. November.

Die Session 1875—76 der hiesigen Chemischen Gesellschaft wurde mit der am 4. dieses Monats abgehaltenen Sitzung eröffnet. Es kamen die folgenden Mittheilungen zum Vortrage:

G. Johnston, „Zersetzung von Stearinsäure bei Destillation unter Druck“. Thorpe und Young haben gezeigt, dass Paraffin unter Druck destillirt, in flüssige Kohlenwasserstoffe zerlegt werden kann¹⁾. Bei ähnlicher Behandlung von Stearinsäure fand Verfasser, dass neben Wasser und Kohlensäure, Paraffin, Olefine und kleine Mengen von Ketonen auftreten. Nach Berthelot findet kaum eine Veränderung mit Stearinsäure statt, wenn man sie in zugeschmolzenen Glasröhren auf 300° erhitzt. Verfasser nimmt an, dass die in diesem letzteren Falle dissociirte Stearinsäure sich beim Abkühlen wieder zur ursprünglichen Säure gestaltet, während bei Destillation unter Druck, in Folge der Fortschaffung der Zersetzungsprodukte, keine solche Wiedergestaltung eintreten könne.

G. H. Beckett und C. R. Alder-Wright, „Isomere Terpene“. Der von Oppenheim untersuchte japanische Campher $C_{10}H_{16}O$, der durch Entwässerung Menthen, $C_{10}H_{18}$ liefert, ward von den Ver-

¹⁾ Diese Berichte V, 556

fassern mittelst Zinkchlorides in den Kohlenwasserstoff übergeführt. Letzterer vereinigt sich mit vier Atomen Brom zu Tetrabromdecan $C_{10}H_{18}Br_4$, einer dichten, zähen Flüssigkeit, die beim Erhitzen in Cymol und Bromwasserstoffsäure zerfällt, $C_{10}H_{18}Br_4 = C_{10}H_{14} + 4HBr$. Dieses Cymol siedet bei $175-176^\circ C$. und ergab sich bei näherer Untersuchung als identisch mit den aus früher erwähnten Quellen gewonnenen Cymolen.

Verfasser haben auch einen flüssigen, im Handel vorkommenden Pfeffermünzkampfer untersucht und daraus ein dem vorigen ganz gleiches Cymol erhalten.

Aus allen bisherigen Resultaten -- es wurden die Cymole 17 verschiedener ätherischer Oele untersucht -- schliesst Hr. Wright, dass es nur ein Cymol giebt, und dass dieses scheinbar mit dem von Fittica synthetisch bereiteten Paramethylnormalpropylbenzol identisch ist.

Dieselben Verfasser machten ferner eine Mittheilung über die Alkaloide im Aconit. Das in Untersuchung genommene Material wurde von T. B. Groves dargestellt. Es gelang Verfassern mehrere Basen zu isoliren. Eine, $C_{31}H_{45}NO_{10}$, ist physiologisch beinahe indifferent, während eine zweite, $C_{33}H_{45}NO_{11}$, heftige Wirkungen hervorzubringen vermag. Auch ein undeutlich krystallisirbares Pseudoaconitin $C_{36}H_{49}NO_{11}$ wurde erhalten.

R. W. E. Mc. Ivor, „Fluorverbindungen von Arsen, Phosphor und Jod“. Trifluorarsen wurde durch Destilliren einer Mischung von Chlorarsen, Fluorcalcium und Schwefelsäure erhalten; gleichfalls durch Einwirkung von Tribromarsen auf Fluorammonium. Es ist eine an der Luft dichte Dämpfe ausstossende, farblose Flüssigkeit, die im trockenen Zustande Glas nicht angreift. Trifluorphosphor entsteht durch Behandlung von Fluorarsen mit Tribromphosphor; er siedet bei etwa 60° . Pentafluorjod wurde durch Einwirkung von Jod auf Fluorsilber gewonnen; es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei -20° noch nicht fest wird, und durch Wasser mit Heftigkeit zersetzt wird. Auch die Aethyl- und Methylverbindungen von Fluor wurden dargestellt.

Hr. Armstrong lenkte die Aufmerksamkeit auf die gleichartigen Arbeiten von Hrn. Thorpe, über welche dieser auf der diesjährigen Versammlung der British Assoc. Mittheilung gemacht hatte. (Hierüber im nächsten Briefe.)

Herr Mc. Ivor gab auch eine Notiz über Bereitung von Trijodantimon. Man mengt Antimon und Jod in den erforderlichen Mengen, erhitzt gelinde und fängt das sublimirende Produkt auf.

T. Carnelly, „Tolylphenyl“. Dieser neue Kohlenwasserstoff ist die 1. 4. Modification des Phenylmethylbenzols, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, und wurde durch Behandlung einer Mischung von Brombenzol und reinem (1, 4), mit Aether verdünnten Bromtoluol mit Natrium und

darauf folgendem Fractioniren dargestellt. Es ist eine farblose, bei 263 bis 267° siedende Flüssigkeit, die durch Salpetersäure zu Diphenylkohlenäure, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, oxydirt wird. Diese schmilzt bei 217° und stimmt in allen Punkten mit der von Schultz und Doebner überein.

F. J. M. Page beschrieb einen einfachen Gasregulirapparat.

Die chemische Abtheilung der dieses Jahr in Bristol abgehaltenen Versammlung der British Association wurde, wie üblich, mit einer kurzen Ansprache Seitens des Sectionspräsidenten — in diesem Jahre Hr. A. G. Vernon Harcourt — eröffnet. Gleich wie mehrere seiner Vorgänger besprach Redner insbesondere den Verfall, in welchem die chemische Forschung in England gerathen wäre, und bezeichnete als eine der Hauptursachen den Mangel an genügendem chemischen Unterrichte in den Mittelschulen. Herr Harcourt ist unzweifelhaft im Rechte, wenn er den kläglichen Zustand, in welchem die Chemie und die übrigen Naturwissenschaften in den grossen öffentlichen Schulen hier zu Lande sich befinden, hervorhebt, allein es wären noch manche andere Gründe für die erwähnten Zustände anzugeben.

Nächst Reform im Schulunterrichte rath Redner ferner eine bessere Verwerthung der exystirenden, wenngleich geringen Forscherkräfte an. Es wäre dies dadurch zu bewerkstelligen, dass ein aus namhaften Chemikern bestehendes Comité das grosse Gebiet experimentaler Chemie in geeignete Theile zerlegte, und dass zur Bearbeitung dieser Abtheilungen die jüngern Chemikern in geeignete Gruppen sich formten. Der erste Theil obiger Idee ist einem Plane der Gesellschaft der Pharmaceuten entlehnt, dem zufolge jährlich eine Liste von in der Pharmacie gebräuchlichen Stoffen veröffentlicht wird, mit dem Bemerken, dass eine nähere Untersuchung derselben — oft als Wiederholung älterer Arbeiten — wünschenswerth sei.

Von den zum Vortrage gekommenen Mittheilungen waren nicht viele von allgemeinem Interesse, und von diesen selbst kann ich, wegen mangelhafter Berichterstattung seitens der officiellen Localreporter nur wenige wiedergeben. Kurze Auszüge aus diesen, sowie aus den Berichten der verschiedenen Comité's werde ich im nächsten Briefe mittheilen.

Es wird die Mitglieder unserer Gesellschaft, wie in der That alle Chemiker Deutschlands, freuen zu vernehmen, dass die Royal Society die Copley-Medaille, die höchste ihrer Anzeichnungen, Herrn Professor A. W. Hofmann zuerkannt hat.

426. A. Henninger, aus Paris, 10. November 1875.

Akademie, Sitzung vom 26. October.

Die HH. B. Delachanal und A. Mermet beschreiben einen kleinen Apparat zur Erzeugung der elektrischen Funken zwischen einer Platinelectrode und der Metalllösung bei der Untersuchung der Funken-spectren der Metalle.

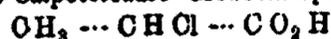
Hr. Markownikoff zeigt durch mehrere Beispiele, dass die Gesetze, welche die Addition der unterchlorigen Säure ClOH an ungesättigte Moleküle regeln, bis jetzt uns noch unbekannt sind; wenigstens lässt sich in den bekannten Thatsachen keine Regelmässigkeit erkennen.

Hr. V. L'Olivier macht eine Mittheilung über Natronsalpeter Südamerika's; er glaubt, dass die Schichten des Natronsalpeters oder Caliche durch Verdampfen von Seen gebildet worden seien; der Salpeter setzte sich zuerst ab, während die Mutterlauge sich an Kochsalz anreicherte und erst später Krusten von Kochsalz lieferte, welche theilweise in den Wässern schwammen. Eine Erdbewegung hat endlich die Seen ausgetrocknet, indem sie die Mutterlaugen mit den Kochsalzkrusten fortführte; die letzteren setzten sich an den Hindernissen, welche sie antrafen, an, und bilden heute lockere, wenig Widerstand leistende Ablagerungen, welche man als Salares bezeichnet. Was endlich die Mutterlaugen anbetrifft, so sammelten sie sich in den neu gebildeten Erdvertiefungen an, und hinterliessen nach Verdunstung feste Kochsalzschichten. Später bedeckten die von den Cordilleras herabfließenden Wasser die drei Formationen, Caliche, lockere und feste Salares, mit Alluvionen, welche sich mit den darunter liegenden Salzen sättigten und dadurch eine grosse Härte erlangten. Diese Alluvionen, Costra benannt, bedecken die meisten Lager von Caliche. Die Costra hat eine Dicke von 0.05 — 1.50 Meter, während die Mächtigkeit des Caliche 0.30 — 2 Meter beträgt.

Peru zählt heute 131 Fabriken, welche circa 300,000 Tonnen Natronsalpeter von 95—96 pCt. Gehalt produciren. Das als jodsaures Natron in dem Caliche enthaltene Jod wird in einigen Fabriken gewonnen, namentlich in dem Etablissement der Gesellschaft von Tarapaca, welches jährlich ungefähr 1000 Centner Jod ausbringt.

Akademie, Sitzung vom 2. November.

Hr. L. Henry hat im vorigen Jahre angegeben, dass das aus Propylen und unterchloriger Säure bereitete Propylenmonochlorhydrin durch Oxydation mit Salpetersäure Monochlorpropionsäure



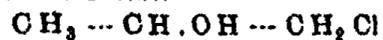
liefert, also die Constitutionsformel



besitzt (siehe diese Berichte VII, S. 1694 u. 1789).

Da dieses Resultat im Widerspruch stand mit seinen früheren Versuchen, wonach bekanntlich dieses Propylenmonochlorhydrin durch Oxydation Monochloraceton giebt, so hat Hr. Markownikoff seine Untersuchungen wieder aufgenommen und bestätigt die ehemals gewonnenen Thatsachen. Bei seinen neuen Versuchen hat er das Propylen durch concentrirtere Lösung von unterchloriger Säure als früher absorbiren lassen, und hat eine gute Ausbeute erzielt. Das reine Chlorhydrin C_3H_7ClO siedet bei $127^{\circ}.7$ (corrig.) und liefert bei der Oxydation mit Chromsäuremischung bei $120^{\circ}.5 - 121^{\circ}.5$ siedendes Monochloraceton. Hr. Markownikoff hat dasselbe nicht in ganz reinem Zustande erhalten, es war noch mit einer geringen Menge unzersetzten Propylenmonochlorhydrins gemischt, daher der etwas zu hoch gefundene Siedepunkt (Monochloraceton siedet bei $118 - 119^{\circ}$). Das Produkt besass jedoch die Eigenschaften und Reactionen des Monochloracetons. 4 Grm. dieses Körpers erforderten zur weiteren Oxydation 8 Grm. Chromsäure, während zur Oxydation des Monochlorpropylaldehyds nur 3 Grm. nöthig gewesen wären; als Oxydationsprodukte wurden erhalten: Kohlensäure, Essigsäure und Salzsäure. — Rauchende Salpetersäure löst das Monochloraceton einfach auf und selbst nach mehreren Tagen ist keine Veränderung bemerkbar; bei 100° findet Oxydation statt und es wird Oxalsäure gebildet.

Aus vorstehenden Versuchen geht hervor, dass das von Hrn. Markownikoff untersuchte Additionsprodukt von Propylen und unterchloriger Säure der Formel



entsprechend zusammengesetzt ist. Die diametral entgegengesetzten Resultate der Hrn. Henry und Markownikoff machen es wahrscheinlich, dass diese beiden Gelehrten nicht denselben Körper unter den Händen hatten; je nach den Bedingungen, unter denen die Addition von unterchloriger Säure an Propylen stattfindet, kann ja das eine oder das andere Propylenmonochlorhydrin entstehen.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 5. November.

Hr. Silva hat vor Kurzem gezeigt, dass gasförmige Jodwasserstoffsäure die gemischten Aether $C_nH_{2n+1}OCH_3$ bei 0° glatt in Jodmethyl und den Alkohol $C_nH_{2n+1}OH$ zerlegt; er hat jetzt seine Versuche auf den Allylmethyläther $C_3H_5OCH_3$ ausgedehnt; Jodwasserstoffgas zerlegt denselben ebenfalls bei 0° , es wird Jodmethyl gebildet, aber an Stelle des Allylalkohols findet man Jodisopropyl unter gleichzeitigem Freiwerden von Jod. Allylalkohol und Allyljodür werden bekanntlich durch Jodwasserstoff in Jodisopropyl verwandelt, und Hr. Silva hat sich überzeugt, dass dieselbe Reaction auch in der Kälte durch Jodwasserstoffgas erzeugt wird.

Allylmethyläther fixirt direct Chlorjod, JCl , und liefert eine gegen

195—196° siedende Substanz; Jodwasserstoff spaltet daraus ebenfalls Jodmethyl ab, aber Hr. Silva hat das Studium der gleichzeitig entstehenden Verbindungen noch nicht vollendet.

Einfach gechlortes Methoxyd $\text{CH}_3\text{ClOCH}_3$ giebt unter dem Einflusse von Jodwasserstoff Jodmethyl und eine bei 120° siedende Flüssigkeit, wahrscheinlich CH_3JCl ; einfach gechlortes Methylacetat liefert dieselbe Verbindung.

Hr. J. Tscherniak berichtet über die Einwirkung von Chlorkalk auf salzsaures Aethylamin, die er in der Hoffnung untersucht hat, zu einer bequemen Darstellungsweise des Dichloräthylamins zu gelangen, dessen Bereitung nach Wurtz Schwierigkeiten bietet. Er hat dabei in bedeutender Menge ein Oel erhalten, vermuthlich ein Gemenge von Mono- und Dichloräthylamin, das bei der Destillation zwischen 75° und 95° überging. Er ist mit der Fortführung dieser Untersuchung beschäftigt, und beabsichtigt auch die Einwirkung des Chlorkalks auf andere Amine zu studiren.

Hr. E. Durruell theilt der Gesellschaft mehrere kleine Notizen mit.

1) Eine mit Zucker versetzte Jodkaliumlösung färbt sich am Lichte durch freies Jod gelb.

2) Man bereitet zweckmässig Binitronaphtalin, indem man rauchende Salpetersäure über ein Gemenge von Naphtalin und zerstoßnem Glas destillirt.

In einer dritten Notiz macht Hr. Durruell eine Bemerkung über Tabak und in einer vierten über Alfa, einer Pflanze aus der Familie der Gramineen, welche auf den Hochplateau's Algeriens wächst und seit einigen Jahren als textiler Stoff und zur Papierfabrikation angewendet wird.

Die HH. Champion und H. Pellet schlagen vor, Kupfersulfid durch Behandeln von Kupferdrehspännen oder Kupferpulver mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff zu bereiten. Man kann auch Kupfersulfat mit fünffach Schwefelkalium fällen, den Niederschlag trocknen und mit Schwefelkohlenstoff den freien Schwefel entfernen.

Dieselben Chemiker bereiten reines Phosphorkupfer Cu_3P durch gelindes Glühen des rohen Phosphorkupfers mit rothem Phosphor; wenn das Produkt noch einen Ueberschuss Phosphor enthält, so erhitzt man es vorsichtig in einem trockenen Wasserstoffstrom.

Die HH. Champion und Pellet veröffentlichen ferner einige Beobachtungen über die Zersetzung des Jod- und Chlorstickstoffs, und entwickeln sodaun die Ansicht, dass die Zersetzung der explosiven Körper den Uebersättigungserscheinungen an die Seite gesetzt werden kann.

Endlich legen dieselben Herren der Gesellschaft eine Arbeit über Nitro citronensäure und Nitro stearinsäure vor. Sie bereiten die erste Substanz durch Eintragen getrockneter und gepulverter Citronensäure in eine Mischung von 1 Th. farbloser, rauchender Salpetersäure und 2 Th. concentrirter Schwefelsäure.

Die Nitro citronensäure $C_6H_7(NO_3)O_7$ ist unlöslich in Aether, löst sich dagegen in allen Verhältnissen in Alkohol. Das Kalium- und Natriumsalz krystallisiren; das Barium- und Bleisalz sind unlöslich.

Auf ähnliche Weise haben sie Nitro stearinsäure $C_{18}H_{35}(NO_3)O_9$ in Form eines krystallinischen Pulvers erhalten.

427. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Dingler's polytechnisches Journal.

(Bd. 218, Heft 2.)

- Mendeljeff, Professor. Neue Waage. S. 116.
 Rigo. Warner's Verfahren zum Feinren des Roheisens. S. 125.
 Winkler, C. Versuche über die Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäureanhydrid durch Contactwirkung behufs Darstellung von rauchender Schwefelsäure. S. 128.
 Meidinger, H. Die Fortschritte in der künstlichen Erzeugung von Kälte und Eis. (Fortsetzung.) S. 140
 Birnbaum, K. u. Bomasch. Mittheilung aus dem chemisch-technischen Laboratorium der Polytechnicums in Carlsruhe. (Ueber das Verhalten der Ammoniumsälze gegen Knochenkohle. S. 188.
 Schott, O. Ueber Krystallisationsprodukte im gewöhnlichen Glase. S. 151.
 Paquet's neues Densimeter. S. 165.
 Gintl. Die Zündhölzchen auf der Wiener Weltausstellung 1873. S. 169.
 Reiser, J. Der Hohofenbetrieb unter Anwendung gasförmigen Brennstoffes. S. 176.

II. Neues Repertorium für Pharmacie

(Bd. XXIV, Heft 8 u. 9.)

- Ullersperger. Die Geschichte der Pharmacie im Königreiche Portugal von den Ältesten Zeiten bis zur Gegenwart. S. 449.
 Schroff, C. D. v. Haben die örtlichen Verhältnisse einen Einfluss auf die giftige oder nicht giftige Eigenschaft des Aconits. S. 491.
 Feser u. Friedberger. Versuche über die Wirkungen der Salicylsäure. S. 510.
 Volhard, J. Zur Bestimmung der Kohlensäure in kohlensauren Salzen. S. 581.
 Derselbe. Analyse des Schwefelwassers von Bir Kerani in der Libyschen Wüste. S. 541.

III. Comptes rendus.

(No. 16, 17.)

- Croullebois. Sur le pouvoir rotatoire du quartz dans le spectre ultra-violet. p. 666.
 Markovnikoff, V. Sur les lois qui régissent les réactions de l'addition directe. p. 668.

- Méhay. Sur un cas d'oxydation à froid de l'acide acétique, dans les liquides neutres ou faiblement alcalins, en présence des azotates et des phosphates de soude et de potasse. p. 671.
- Mignon et Rouart. Procédé pour obtenir le refroidissement artificiel de masses d'air considérables, par le contact avec un liquide refroidi. p. 674.
- Warren de la Rue et H.-W. Muller. Sur une pile au chlorure d'argent, composée de 3240 éléments. p. 686.
- Delachanal et Mermet. Nouveau tube spectro-électrique (fulgurator modifié). p. 726.
- Markovnikoff. Sur les lois qui régissent les réactions de l'addition directe. p. 728.
- L'Olivier, V. L'industrie du nitrate de soude, ou salitre, dans l'Amérique du Sud. p. 780.
- Reynoso, A. Conservation des matières alimentaires. p. 742.
- Ador, E. Adresse des échantillons de viandes arrivant de Buenos-Ayres et conservées par le procédé de M. de Herzen. p. 742.
- Warren de la Rue et H. W. Muller. Expériences faites sur des tubes de Geissler, avec la pile au chlorure d'argent précédemment décrite. p. 746.

IV. Moniteur scientifique.

(Novembre.)

- Blondeau, Ch. Ferments et fermentations. p. 979.
- Fermentation alcoolique. p. 979.
- Kolbe. Réfutation des préjugés de certains demi-chimistes à l'endroit de l'acide salicylique. p. 996.
- Meyer, E. v. et Kolbe. Des effets antiseptiques de l'acide salicylique et de l'acide benzoïque introduits dans le guilage de bière et dans l'urine. p. 1008.
- Pouriau, A. Emploi de l'acide salicylique pour la conservation du lait. p. 1016.
- Weiske, H. Emploi de l'acide salicylique dans les opérations de titrage. p. 1017.
- Kolbe, H. Sur la nature chimique de l'acide salicylique. p. 1017.
- Kingzett. Sur la formation de l'ozone dans l'oxydation des huiles essentielles. p. 1020.
- Beckett et Wright. Action des acides organiques et leurs anhydrides sur les alcaloïdes naturels. p. 1040.
- Beckett et Wright. Sur les sulfates de narcéine et sur d'autres dérivés de narcéine. p. 1048.
- A. Gautier. Sur la séparation complète de l'arsenic des matières animales et sur son dosage dans les divers tissus. p. 1052.
- F. Jean. Sur la préparation du tungstène, la composition et l'analyse du wolfram. S. 1056.

V. Journal der Russischen chemischen Gesellschaft.

(T. VII, No. 7.)

- Beilstein. Ueber die Dichlorbenzoesäuren. S. 269.
- C. Cech und A. Steiner. Ueber Xanthogenessigsäureäther. S. 279.

General-Versammlung.

Zu der am Dienstag, den 21. December, Abends 7½ Uhr, im Sitzungssaale statutenmässig stattfindenden General-Versammlung ladet die Herren Mitglieder ergebenst ein

A. W. Hofmann,
zt. Präsident.

Tagesordnung:

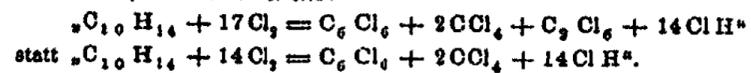
- 1) Rechenschafts-Ablage.
- 2) Wahl des Vorstandes für 1876.
- 3) Bericht der Statutencommission.

NB. Nach § 19 der Statuten können Gäste nicht theilnehmen.

Berichtigungen.

No. 14. Seite 990, Zeile 10 v. o. lies: „Urheber“ statt „Ursache“.

- 16. - 1808, - 7 v. u. lies:



statt „C₁₀H₁₄ + 14Cl₂ = C₆Cl₆ + 2CCl₄ + 14ClH^a“.

Nächste Sitzung: Montag, 22. November.

1

.

:

|

.

Sitzung vom 22. November 1875.

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

Nach Genehmigung des Protokolls werden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

Dr. Georg Körner, Karlstrasse 7, III.
Heinrich Precht,
Dr. E. Scheele,
Hermann Huttmann, } Universitätslaboratorium,
Carl Scholten,
Dr. Schwannecke, Landsbergerstrasse 33;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Ernst Busse, Assistent am chemischen Laboratorium
des Polytechnikums in Hannover,
Alfred W. Field, Leominster, Mass. U. S. Amerika,
Dr. A. Atterberg, Upsala, z. Zeit Berlin, Universitäts-
laboratorium,
Bernard Basselet, Neufchatel, Schweiz,
Hermann Möller, Leipzig (physiologisches Institut),
Ernst Börnstein, 96 Poppelsdorfer Allée, } Bonn,
Franz Oppenheim, 25 Meckenheimer Strasse,
Dr. A. Landolt, Assistent am Universitätslaboratorium
in Strassburg,
John Alfred Parry Price, Brecon (Wheat-street).
England.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

S. Cannizzaro: *Discorso di apertura della Classe III. del 1° Congresso della Società italiana per il progresso delle scienze.* (Vom Verf.)
Repertorium der Naturwissenschaften. October.

Als Austausch:

Archiv der Pharmacie. October.
Chemisches Centralblatt. No. 45, 46.
Deutsche Industriezeitung. No. 45, 46.
Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Wien. V. Heft. Mai.
Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 14.
Archives des sciences physiques et natur. de Genève. No. 24. October.
Revue scientifique. No. 20, 21.

Bulletin de la Société chimique de Paris. No. 8, 9, 10.
Bulletin de la Société industrielle de Rouen. No. 8. (Juillet à Sept.)
Maandblad voor Natuurwetenschappen. 6. Jaarg. No. 2.

Durch Kauf:

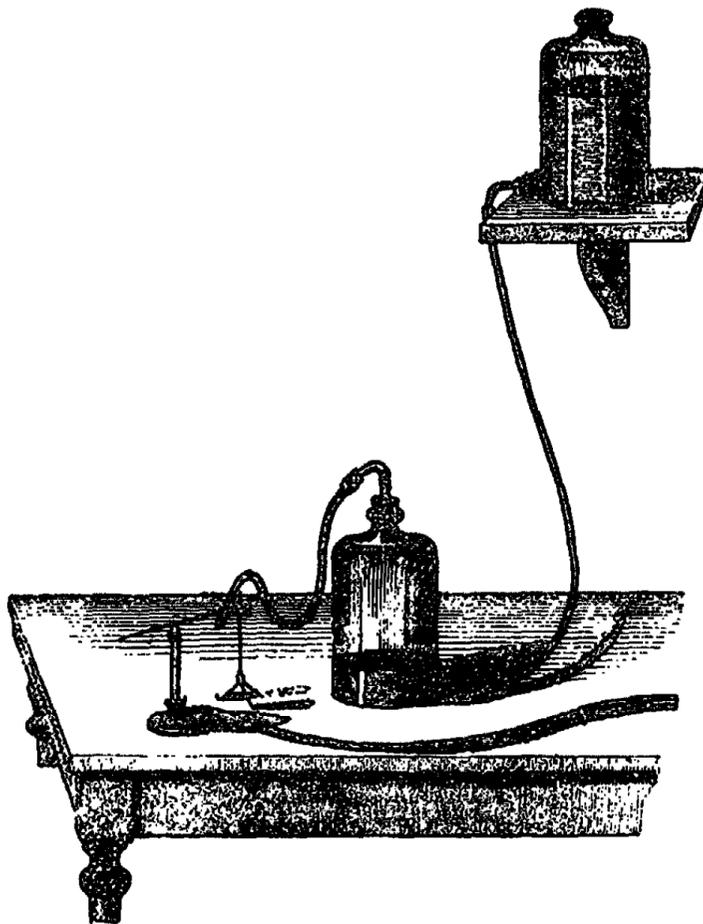
Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 218, Heft 8.
Comptes rendus. No. 18, 19.

Mittheilungen.

428. J. Landauer: Ein Löthrohrgebläse einfachster Art.

(Eingegangen am 4. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei dem Interesse, welches ein selbstthätiges Löthrohrgebläse für alle Diejenigen besitzt, welche viel mit dem Löthrohr arbeiten, sei mir die Beschreibung eines äusserst einfachen Apparates gestattet, dessen ich mich seit einiger Zeit mit Vortheil bediene.



Der Apparat besteht — wie aus der beigegebenen Abbildung ersichtlich — aus zwei geräumigen Flaschen, welche durch Kautschukschläuche mit einander communiciren. Eine derselben wird mit Wasser gefüllt und auf einen erhöhten Platz gestellt, während die andere mit einem Kautschukpfropfen verschlossen wird, welcher ein mit einem Standlöthrohr in Verbindung stehendes Gasleitungsrohr umschliesst. Indem das Wasser aus der oberen Flasche in die untere tritt, wird die in der letzteren befindliche Luft comprimirt und dadurch ein für Löthrohrzwecke vollkommen ausreichender Luftstrom erzeugt.

Nimmt man Flaschen von 4 Liter Inhalt, so erhält man bei Anwendung eines Löthrohres mit einer Ausströmungsöffnung von 0.4^{mm} einen constanten Luftstrom von 10 Minuten Dauer. Nach dieser Zeit ist zur ferneren Thätigkeit nur das Wechseln der Flaschen erforderlich. Dabei wurden bei einer Fallhöhe bei 90 cm. brauchbare Reductionsflammen von 8—9 cm. und Oxydationsflammen von 7—8 cm. Länge erhalten.

Hat man Glasgefäße mit Oeffnungen am Boden nicht zur Hand, so kann man sich gewöhnlicher Flaschen bedienen, welche durch bis auf den Boden gehende Röhren mit einander verbunden werden. In diesem Fall ist das Abflussrohr vor dem Gebrauch anzusaugen.

Es liegt auf der Hand, dass man durch Schraubenquetschhähne sowohl den Wasserzfluss wie den Luftstrom nach Belieben reguliren kann.

Braunschweig, 3. November 1875.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.

(Der Kaiserlichen Akademie in Wien vorgelegt am 14. October 1875.)

429. L. Barth und C. Senhofer: Ueber die Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Benzolsulfosäure und eine neue Benzoldisulfosäure.

(Eingegangen am 15. November; verlesen in der Sitzung v. Herrn Oppenheim.)

Als wir unsere Arbeiten über die Constitution der Dioxybenzoesäure veröffentlichten, waren wir genüthigt, im Verlaufe derselben auch die Benzoldisulfosäure in den Kreis unserer Betrachtungen zu ziehen. Wir stellten dieselbe nach Buckton und Hofmann dar, indem wir Monosulfosäure mit dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure längere Zeit (2 Stunden) lang in der Retorte erhitzen und das Gemisch nach Vorschrift so lange abdampften, bis das Volum dem der ursprünglichen Monosulfosäure annähernd gleich kam. Die

Masse wurde dann in Wasser gelöst und mit Aetzkalk abgesättigt, filtrirt, das Filtrat mit saurem, kohlen sauren Kali neutralisirt und dann mit neutralem Kaliumcarbonat der Kalk unter Vermeidung eines Ueberschusses ausgefällt. Beim Concentriren der Lösung des Kalisalzes schieden sich kleine, wohl ausgebildete Krystalle aus, die gesammelt wurden. Die davon abgegossene Mutterlauge lieferte eine der ersten ganz ähnliche Krystallisation, die Mutterlaugen der zweiten Ausscheidung eine dritte, dann wurden die Krystallisationen undeutlicher und die letzten Laugen, zur Trockene gebracht, waren zu einer bräunlich krystallinischen Masse eingetrocknet, die lange Zeit hindurch etwas weich blieb. Die ersten Krystallisationen wurden vereinigt, mit Thierkohle behandelt, mehrmals umkrystallisirt und lieferten endlich ein in sehr schönen, wohl ausgebildeten Prismen krystallisirendes Salz, das wir mit dem von Garrick erhaltenen für identisch hielten und das beim Schmelzen mit Kalihydrat fast genau die theoretische Menge Resorcin, beim Destilliren mit Cyankalium ein krystallinisches Destillat gab, das gereinigt einen Schmelzpunkt von 158–160° zeigte und nach dem Erhitzen mit weingeistigem Kali eine Säure lieferte, die wir unzweifelhaft als reine Isophtalsäure erkannten. Da wir nach den bisher bekannt gewordenen Thatsachen unsere Disulfosäure für identisch mit den von den früheren Darstellern erhaltenen ansehen mussten und wir überdem durch den Schmelzpunkt des daraus erhaltenen Dicyanbenzols in dieser Ansicht bestärkt wurden, wie wir in einer früheren Notiz (diese Ber. VIII, Heft 12) bereits angeführt haben, so hielten wir es für keinen unberechtigten Schluss, die von Garrick erhaltene Säure auch als Isophtalsäure anzusprechen. Nach den Entgegnungen von Fittig (Annal. Bd. 174, S. 122), der die Garrick'sche Säure auf's Bestimmteste für Terephtalsäure erklärte, mussten wir natürlich annehmen, dass verschiedene Substanzen vorgelegen haben und begannen zur Aufklärung die Versuche, die wir im Nachfolgenden beschreiben wollen. Unserer Rechtfertigung (diese Ber. a. a. O.) bezüglich der früher gemachten Folgerungen, haben wir nichts mehr hinzuzufügen.

Darstellung der Metabenzoldisulfosäure.

Erhitzt man Benzolmonosulfosäure mit dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure in einer aufrecht stehenden Retorte etwa eine Stunde lang, bis man das Auftreten weisser Dämpfe wahrnimmt, so resultirt eine braune Masse, die kaum schweflige Säure entwickelt und sich in Wasser mit brauner Farbe vollkommen löst.

Die Lösung wird mit kohlen saurem Blei gesättigt, das vom schwefelsauren Blei getrennte Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die freie Säure genau mit kohlen saurem Kali neutralisirt. Die schwachgefärbte Lösung des Kalisalzes giebt, concentrirt, eine

Reihe von sehr hübschen Krystallisationen, die sich sämmtlich als unter einander identisch erweisen, nach dem Umkrystallisiren, vierseitige, schiefe, zugespitzte, über $\frac{1}{2}$ Zoll lange Prismen darstellen, die ein Molekül Krystallwasser enthalten, das sie vollständig erst bei 230° verlieren. Die wässrige Lösung derselben wird mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt, im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz abgedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Das schwefelsaure Kali bleibt grösstentheils ungelöst, man filtrirt, versetzt das Filtrat mit dem gleichen Volum Aether, filtrirt von geringen Mengen flockiger Ausscheidungen ab, setzt Wasser hinzu und destillirt den Aether und Alkohol ab. Die wässrige rückbleibende Lösung wird im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt, zur Entfernung von geringen Mengen freier Schwefelsäure mit kohlensaurem Blei gekocht, mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt und eingeengt. Sie zeigt nach einigen Tagen Krystallansätze, die aber auch nach wochenlangem Stehen nicht die ganze Masse erfüllen.

Die freie Säure ist ungemein zerflüsslich; bei 100° hält sie noch $2\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser zurück.

So analysirt gab sie folgende Zahlen:

C_6H_4	$\left\{ \begin{array}{l} SHO_3 \\ SHO_3 \end{array} \right. + 2\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden.
C	25.44	25.69
H	3.88	3.73
S	22.62	22.46.

Trocknet man die Säure bei 135° , so verliert sie 2 Moleküle Wasser und ist dann

	Berechnet.	$C_6H_4S_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden.
O	29.15		28.75
H	2.84		3.05.

Kalialsalz, wie oben angegeben dargestellt, ist in Wasser leicht löslich und verliert sein Krystallwasser erst bei 230° vollständig.

C_6H_4	$\left\{ \begin{array}{l} SKO_3 \\ SKO_3 \end{array} \right. + H_2O$	Gefunden.	
H_2O	5.42	5.52	5.41.

Die getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

	$C_6H_4S_2K_2O_6$	Gefunden.	
C	22.93	22.83	
H	1.27	1.42	
S	20.38	20.34	
K	24.84	24.69	24.91.

Barytsalz aus der freien Säure durch Absättigen derselben mit Bariumcarbonat und freiwilliges Verdunsten des Filtrats erhalten, bildet concentrisch gruppirte Nadeln (feine Prismen mit stumpfen

Spitzen). Das Salz ist ebenfalls in Wasser ziemlich leicht löslich und enthält lufttrocken 2 Moleküle Krystallwasser, das bei 150° entweicht.

$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} SO_3 \\ SO_3 \end{array} \right. Ba + 2H_2O.$	Gefunden.
H_2O 8.80	8.69.
Getrocknet analysirt erhielt man:	
	Berechnet. Gefunden.
C	19.30 19.17
H	1.07 1.52
Ba	36.73 36.62.

Kupfersalz. Die freie Säure, mit kohlensaurem Kupfer abgesättigt, liefert grüne, sehr feine Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, die 6 Moleküle Krystallwasser enthalten, von denen 5 Moleküle bei 140°, das letzte bei 230° entweichen.

$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} SO_3 \\ SO_3 \end{array} \right. Cu + 6H_2O.$	Gefunden.
H_2O 26.50	26.32.
Das trockene Salz gab:	
	Berechnet. Gefunden.
C	24.04 23.88
H	1.33 1.65
Cu	21.20 21.34.

Bleisalz, wie das Kupfersalz dargestellt, erscheint in langen, farblosen, in Wasser leicht löslichen Nadeln mit $1\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser. Das Wasser entweicht bei 160°.

$1\frac{1}{2}H_2O$ berechnet.	Gefunden.
5.75	5.82.
Das getrocknete Salz lieferte:	
	Berechnet. Gefunden.
Pb	46.73 46.40.

Kalksalz, wie die vorigen erhalten, bildet farblose, feine Nadeln, leicht löslich in Wasser, die lufttrocken $1\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser enthalten. Bei 150° getrocknet geben sie:

$1\frac{1}{2}H_2O$	Berechnet. Gefunden.
8.91	8.68.
Getrocknet erhielt man:	
	Berechnet. Gefunden.
Ca	14.49 14.57.

Zinksalz, aus freier Säure mit kohlensaurem Zink erhalten, bildet flache Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, die 4 Moleküle Krystallwasser enthalten. Dieses verlieren sie bei 110°.

$4H_2O$	Berechnet. Gefunden.
19.30	19.46.

Das getrocknete Salz gab:

	Berechnet.	Gefunden.
Zn	21.59	21.48.

Silbersalz bildet farblose Krystallwarzen und ist wasserfrei.

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	47.50	47.21.

Metadicyanbenzol.

Erhitzt man das Kalisalz der eben beschriebenen Benzoldisulfosäure mit dem gleichen Gewichte reinen Cyankaliums, so sublimirt unter Bräunung und schliesslicher Schwärzung und Aufblähung des Retorteninhalts ein weisser, krystallinischer Körper, der schwachen Bittermandelgeruch zeigt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol verliert er denselben vollständig und erscheint in farblosen, feinen Nadeln. Am reinsten erhält man ihn durch vorsichtige Sublimation, aber auch so bleiben die Krystalle stets klein und unansehnlich. Der Schmelzpunkt der sublimirten Substanz liegt bei 160—161°. Dadurch unterscheidet er sich scharf vom Paradicyanbenzol, welches überdies beim Sublimiren leicht in mehr als halbzolllangen, dünnen Nadeln auftritt.

Er ist in geringer Menge in siedendem Wasser löslich, etwas mehr in heissem Alkohol und zeigte bei der Analyse, die zur Bestätigung seiner Formel ausgeführt wurde:

	$C_6H_4N_2$.	Gefunden.
N	21.88	21.95.

Die Ausbeute an nicht gereinigtem Metadicyanbenzol betrug bei sorgfältigem Arbeiten ca. 15 pCt.

Beim Kochen mit wenig geistiger oder wässriger Kalilauge entweicht Ammoniak und Säuren fallen aus der Lösung, die eventuell durch Kochen mit Wasser vom Alkohol befreit war, weisse, krystallinische Flocken, die nach dem Umkrystallisiren sich als Isophtalsäure mit allen charakteristischen Eigenschaften erwies.

Die Löslichkeitsverhältnisse und Krystallform, der Schmelzpunkt und die Eigenschaften des Barytsalzes, des Methyl- und Aethyläthers, lassen darüber absolut keinen Zweifel, wie wir auch schon in unserer früheren Abhandlung hervorgehoben haben.

Früher wurde angegeben, dass wir Benzoldisulfosäure, nach Buckton und Hofmann dargestellt, durch Destillation mit Cyankalium in das Nitril der Isophtalsäure verwandelt haben und im Vorstehenden die Methode beschrieben, sich mit Leichtigkeit grosse Mengen von dem genannten Körper zu verschaffen.

Wir müssen hinzufügen, dass im Wesentlichen das Resultat unverändert bleibt, wenn man auch längere Zeit hindurch mit Schwefelsäure erhitzt und dass nur in den spätern Krystallisationen Bei-

mengungen von Parabenzoldisulfosäure nachgewiesen werden können, die sich allerdings nicht mehr leicht für sich isolieren liessen¹⁾, aber in Nitrile und weiterhin in Dicarbonsäure verwandelt, deutliche Mengen von Terephthalsäure lieferten.

Nur wenn man das Abdestillieren in der Retorte fortsetzt bis die Masse ganz schwarz, wie theerig geworden ist, grosse Mengen von schwefliger Säure und höchst unangenehm riechenden, flüchtigen Produkten entweichen, erhält man vorzugsweise Parabenzoldisulfosäure, deren Kalisalz aber weniger leicht und schön krystallisiert und überhaupt der vielen Nebenprodukte wegen schwieriger zu reinigen ist, als das bei niedrigerer Temperatur dargestellte Metasalz. Auch die Ausbeute an Parasalz ist beträchtlich geringer, was aus dem Gesagten von selbst erhellt, und stets findet man, wenn die spätern Krystallisationen mit Cyankalium destilliert werden, Mentadicyanbenzol (nachzuweisen durch Isophthalsäurebildung) unter den Reaktionsprodukten, ein Beweis, dass auch bei dieser extremen Behandlung noch nicht alle Metaverbindung in Paraverbindung übergeführt ist. Im Allgemeinen kann man sagen, dass bei kürzer dauerndem Erhitzen und weniger hoher Temperatur vornehmlich Meta-, bei länger dauerndem Erhitzen und höherer Temperatur vornehmlich Paraverbindung erzeugt wird, dass aber in beiden Fällen stets mehr oder weniger der einen oder anderen Isomeren sich mitbilden, aber auch bei starkem, lange dauerndem Erhitzen die Metaverbindung in überwiegender Menge entsteht und jedenfalls als Kalisalz zuerst heraustritt. Der bittermandelartige Geruch, der wie erwähnt, den Dicyanbenzolen anhaftet, und beim Umkrystallisieren verschwindet, ist denselben offenbar nicht eigentümlich, sondern rührt von Spuren von Monocyanbenzol her, die beim Reinigen entfernt werden. Für die Richtigkeit dieser Ansicht kann auch noch die Beobachtung angeführt werden, dass wir beim Erhitzen der rohen Dicyanbenzole mit Kalilauge und Ausschütteln der angesäuerten Masse mit Aether, nach dem Verdampfen desselben beobachteten, wie aus den weissen, im Destillationsgefässe zurückbleibenden Krusten, einzelne glimmernde Blättchen sublimierten, welche genau das Aussehen hatten, dass unter diesen Umständen Benzoesäure zeigt, die aber in so geringer Menge vorhanden waren, dass wir selbst auf eine Bestimmung des Schmelzpunktes verzichten mussten. Ob diese minimalen Mengen von Monocyanbenzol von Spuren Monosulfosäure herrühren, die der Disulfosäure noch beigemischt waren, oder ob, wie es wahrscheinlicher ist, eine sehr geringfügige Rücksubstitution

¹⁾ Eine Trennung durch die Bleisalze haben wir allerdings nicht vorgenommen, da auch Garrick nicht von einer solchen spricht und wir aus seiner Bemerkung den Schluss ziehen konnten, er habe das Bleisalz dargestellt um die überflüssige Schwefelsäure zu entfernen, nicht aber dasselbe zu einer Reinigung benützt.

von H statt SHO_3 stattgefunden hatte, waren wir bei der erwähnten äusserst kleinen Menge zu entscheiden nicht im Stande.

Wie wir schon in einer früheren Notiz bemerkt haben, liefern beide Benzoldisulfosäuren, deren Verschiedenheit durch vorliegende Versuche als bewiesen angesehen werden muss, beim Schmelzen mit Aetzkali Resorcin. Diese Thatsache ist ein Beweis dafür, dass bei der Kalischmelze Umlagerungen eintreten können. Solche Umlagerungen sind bei der genannten Reaction in jüngster Zeit mehrfach beobachtet worden und man hat daraus allgemein den Schluss gezogen, dass dieselbe zur Ortsbestimmung nicht zu verwenden sei, obwohl bis in die jüngste Zeit viele Chemiker der entgegengesetzten Ansicht waren. Es lässt sich nun allerdings nicht leugnen, dass Versuche, welche mit isomeren Substanzen ausgeführt, in der Kalischmelze identische Körper geben, die Unbrauchbarkeit dieser Reaction für diese Fälle und die dabei eingehaltenen Bedingungen documentiren. Dass aber die Kalischmelze zu dem angedeuteten Zwecke deswegen vollständig zu verwerfen sei, möchten wir doch nicht behaupten. Die vielen Fälle, bei denen sie vollkommen mit der Theorie stimmende Resultate liefert und die wir schon früher angeführt haben, sind in jüngster Zeit wieder durch einen vermehrt worden, den P. v. Racowski u. W. Leppert (Diese Ber. VIII, S. 788) mittheilen.

Es wird derselben vorgeworfen, dass dabei die Temperatur zu hoch sei und dass auch die Natur des Reagens als ungünstig wirkend in Betracht komme. Den ersteren Vorwurf kann man aber auch vielen anderen Reactionen z. B. der mit ameisensaurem Natron und besonders der mit Cyankalium machen, gegen welche solche Bedenken bisher nicht erhoben wurden und auch der letztere scheint, vorausgesetzt, dass, wie es stets von uns empfohlen wurde, ein grosser Ueberschuss von Kalihydrat angewendet wird, wenn man sich ferner an schon länger bekannte Thatsachen erinnert und die neuesten Versuche von Ost¹⁾ bezüglich der Wirkung eines Kaliüberschusses berücksichtigt, nicht von allzugrosser Bedeutung zu sein.

Jedenfalls ist es bemerkenswerth, dass die Reactionen, welche in neuerer Zeit gegen die Kalischmelze angeführt wurden, sich fast sämmtlich auf die Bildung von Resorcin aus Substanzen beziehen, aus denen nicht dieser Körper, sondern ein isomerer hätte entstehen sollen. Aehnliches haben wir auch in Bezug auf die Bildung von

¹⁾ Es wäre interessant zu erfahren, ob Chlorsalzsäure auch mit einem grossen Ueberschuss von Kali erhitzt (1 Mol. auf 12—14—20 Mol., d. i. 1 Gewichtstheil mit 5—7 Gewichtstheilen Kali) auch Oxybenzoesäure in vorwiegender Menge liefert.

Gallussäure beobachtet¹⁾ und schon früher darauf hingewiesen, dass vielleicht die Gruppierung der Hydroxyle in derselben eine derartige sei, zu welcher dieselben besonders hinneigen und dass dies vielleicht der Grund von etwa entstehenden Umlagerungen sei. Ein Gleiches könnte beispielsweise auch für das Resorcin angenommen werden.

Jedenfalls glauben wir, dass weitere Versuche in dieser Richtung angestellt werden müssen, denn nur so können die Bedingungen endgültig erforscht werden, unter welchen diese Reaction als zur Ortsbestimmung brauchbar oder unbrauchbar angesehen werden darf.

Zum Schlusse wollen wir noch erwähnen, dass es uns bisher nicht gelungen ist, durch Abänderung des Verfahrens aus Parabenzoldisulfosäure Hydrochinon zu erzeugen, dass wir aber beobachtet haben, wie sich bei vorsichtigem Erhitzen mit Kalihydrat auf etwa 170—180° durch $\frac{1}{2}$ Stunde nur eine SHO₂ Gruppe auslöst, was daran erkannt wird, dass die Schmelze beim Ansäuern viel schweflige Säure entwickelt, aber an Aether nichts abgibt, so dass darin eine Phenolmonosulfosäure angenommen werden muss. Diese aus der angesäuerten Kalischmelze darzustellen, ist sehr mühsam, und deswegen konnten wir bisher durch die Analyse nur annähernde Zahlen erhalten. Sie bietet aber ein gewisses Interesse insofern als sie, beim Weiterschmelzen Resorcin liefernd, offenbar die dritte der möglichen Phenolsulfosäuren ist, die bisher noch nicht erhalten wurde. Wir setzen unsere Versuche in dieser Richtung fort.

Innsbruck, im Juli 1875.

430. L. Barth: Ueber Tetramethylammoniumeisenocyanür.

(Eingegangen am 15. November; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Aehnlich der Bildung von gewöhnlichem Blutlaugensalz beim Sättigen von Kalilauge mit Ferrocyanwasserstoff entsteht das obgenannte substituirte Blutlaugensalz, wenn man eine wässrige Lösung von Tetramethylammoniumhydrat genau mit einer Lösung von Ferrocyanwasserstoff neutralisirt und die erhaltene Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure einengt.

¹⁾ Wir bemerken hier, dass Gallussäure ausser von Lautemann aus Dijodsalicylsäure von uns aus Bromprotokatechusaure, aus Dijodparaoxybenzoesäure und Monobromdioxybenzoesäure dargestellt und untersucht worden ist. Wir fanden dieselbe in allen Eigenschaften mit gewöhnlicher Gallussäure identisch, und wenn auch die Versuche, die wir in dieser Richtung angestellt haben, als Theile einer andern Arbeit noch nicht publicirt wurden und ihre Veröffentlichung auch theilweise durch die Arbeit von Demole (Diese Ber. VII, S. 1436) überflüssig geworden ist, so können wir doch jetzt diese Daten daraus mittheilen.

Wenn der grösste Theil des Wassers verdampft ist, scheiden sich gelbe, krystallinische Krusten aus, die sich nach und nach vermehren und schliesslich die ganze Masse in einen Krystallbrei verwandeln. Die Krystalle, abgepresst, sind schon fast reines Tetramethylammoniumeisencyanür. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus wenig Wasser erhält man sie vollkommen rein. Die Verbindung bildet gelbe, krystallinische, blätterig-körnige Massen, der Farbe nach dem gewöhnlichen Blutlaugensalze ähnlich, jedoch satter gelb. Unter dem Mikroskope erscheint sie in wohlausgebildeten hexagonalen Tafeln.

In Wasser ist sie sehr leicht löslich. Die Mutterlaugen erhalten nach einiger Zeit einen Stich ins Grünliche, was wohl von einer spurenweisen Zersetzung und Ausscheidung von Ferrocyanwasserstoff herrührt. Das trockene Salz hält sich übrigens in Präparatengläsern jahrelang vollkommen gut.

Lufttrocken enthält es 13 Moleküle Krystallwasser, doch wurde manchmal auch, namentlich aus Mutterlaugen, ein wasserärmeres Salz erhalten. Ueber frisch bereitetem Chlorcalcium getrocknet erhält es noch 5 Moleküle, über Schwefelsäure circa $4\frac{1}{2}$ Moleküle und im Wasserbade erhitzt noch 3 Moleküle, bei 140 noch 2 Moleküle, beginnt sich aber schon zu zersetzen, wird dunkler und entwickelt einen unangenehmen Geruch. Wasserfrei ist daher das Salz nicht zu erhalten.

Das einmal getrocknete ist ungemein wasseranziehend, so dass die Wägung und daher auch die Analysen schwierig auszuführen sind.

Zur Controle wurden folgende Bestimmungen ausgeführt:

Lufttrocken. $\text{Fe Cy}_2 + [(\text{CH}_3)_4 \text{NCy}]_4 + 13 \text{H}_2 \text{O}$.

	Berechnet.	Gefunden.	
C	35.58	35.57	35.61
H	9.97	10.14	—
Fe	7.55	7.51	7.51.

Ueber Chlorcalcium getrocknet, verlor es 19.56 pCt. Wasser; für 8 Moleküle berechnen sich 19.41 pCt.

Das so getrocknete Salz gab bei der Analyse:

	$(\text{FeCy}_2 + [(\text{CH}_3)_4 \text{NCy}]_4) + 5 \text{H}_2 \text{O}$.	Gefunden.
C	44.15	44.19
H	9.69	9.24
N	23.42	22.90
Fe	9.36	9.35.

Bei 100° getrocknet, verlor es 24.01 pCt.; berechnet für 10 Moleküle 24.26 pCt.

Bei 140° getrocknet, erhielt man 28.73 pCt. Wasser; für 11 Moleküle berechnen sich 28.74 pCt.

$(\text{FeCy}_2 + [(\text{CH}_3)_4\text{NCy}]_4) + 2 \text{H}_2\text{O}$		Gefunden.
C	48.53	47.92
H	9.56	9.27
N	25.74	26.29
Fe	10.29	—

Ein schön krystallisiertes Salz aus den Mutterlaugen enthielt lufttrocken nur 10 Moleküle Krystallwasser.

$(\text{FeCy}_2 + [(\text{CH}_3)_4\text{NCy}]_4) + 10 \text{H}_2\text{O}$		Gefunden.
C	38.37	38.27
H	9.88	9.75
Fe	8.14	8.34

Bei 100° getrocknet, verlor es 18.49 und 18.39 pCt. H_2O ; für 7 Moleküle berechnen sich 18.31 pCt. Das so getrocknete Salz gab bei der Analyse.

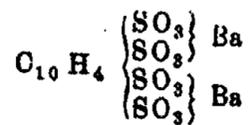
$(\text{FeCy}_2 + [(\text{CH}_3)_4\text{NCy}]_4) + 8 \text{H}_2\text{O}$		Gefunden.
C	46.98	46.96
H	9.61	9.67
Fe	9.96	10.07 10.31.

431. C. Senhofer: Ueber neue Naphtalinderivate.

(Eingegangen am 15. November; verl. in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Löst man Naphtalin in Vitriolöl, schliesst dann das bräunliche Gemisch mit Phosphorsäureanhydrid in Glasröhren ein und erhitzt 3—4 Stunden lang auf 260°, so erhält man eine dunkelbraune, zähflüssige Masse, die schweflige Säure entwickelt und in Wasser gegossen sich darin mit derselben Farbe auflöst. Durch Auskochen entfernt man die schweflige Säure, sättiget mit kohlen-saurem Baryt, filtrirt und dampft ein. Man erhält so anfangs ein in undeutlich krystallinischen Massen erscheinendes Barytsalz, dem sich später vornehmlich an den Rändern des Krystallisationsgefässes lange, solide, zugespitzte Nadeln (Prismen) beimischen. Löst man die derben Krystalle, mechanisch von den krystallinischen Massen getrennt, in Wasser und bringt wieder zur Krystallisation, so wiederholt sich dieselbe Erscheinung und man erhält wieder neben den Prismen nur undeutlich krystallinische Ausscheidungen.

Man konnte daher vermuthen, dass die zwei scheinbar verschiedenen Substanzen identisch seien und nur verschiedene Formen desselben Salzes darstellen. Eine Analyse der durch Umkrystallisiren gereinigten Substanz führte auf die Formel



eines naphthalintetrasulfosauren Baryts.

Das Kalisalz, aus dem Barytsalz durch Fällen mit der berechneten Menge kohlen-sauren Kali's dargestellt, lieferte nach dem Concentriren ein farbloses Salz, das ganz homogen erschien und unter dem Mikroskope drüsenförmig verwachsene Nadeln zeigte, die häufig zu farrenkrautartig verkästelten Gebilden sich vereinigten. Erbitzt man das Salz mit einem Ueberschusse von Aetzkali, so entweicht nach dem Ansäuern schweflige Säure in Strömen und Aether nimmt aus der sauren Lösung einen deutlich krystallinischen Körper (neues Phenol des Naphtalins) auf.

Beim Destilliren desselben mit Cyankalium erhält man ebenfalls eine im Retortenhalse krystallinisch erstarrende Substanz.

Diese Versuche zeigen, dass auch in anderen Körpergruppen die Methode, durch Phosphorsäureanhydrid und Vitriolöl höher substituirte Sulfoderivate zu erhalten, anwendbar ist.

Die Naphtalintetrasulfosäure ist interessant, einmal weil sie die bis jetzt bekannte höchste Sulfosäure des Naphtalins ist, dann aber auch wegen der zu erwartenden Abkömmlinge, von denen neue Hydroxyl und wahrscheinlich auch neue Cyannaphtaline nebst deren Derivaten in Aussicht stehen.

Ich setzte die Untersuchung dieser Körper fort.

432. Franz Schardinger: Ueber Nitroderivate des Anthraflavons.

(Eingegangen am 15. November; verl. in d. Sitzung von Ern. Oppenheim.)

In der Abhandlung „Ueber ein Condensationsprodukt aus der Oxybenzoësäure“ (Anthraflavon), erwähnten Barth und Senhofer, dass dasselbe mit starker Salpetersäure im Ueberschusse gekocht, hochnitrirte Abkömmlinge, darunter vielleicht auch ein Oxydationsprodukt, liefere.

Die damals wegen Mangel an dem immerhin theuren Materiale abgebrochene Untersuchung dieser Körper nahm ich wieder auf, nachdem ich mir grössere Mengen von Anthraflavon dargestellt hatte, und gebe im Nachfolgenden eine Beschreibung des eingeschlagenen Verfahrens und der dabei erhaltenen Resultate.

Anthraflavon wurde in kleinen Partien zu 5 Grm. mit einem

grossen Ueberschusse von Salpetersäure (circa 150–200 Grm.)¹⁾ spec. Gewicht 1.4 in einer Retorte am Rückflusskühler erhitzt.

Der Retorteninhalt färbt sich beim Kochen intensiv roth und unter anfangs starkem Schäumen treten Dämpfe von Untersalpetersäure auf. Nach circa halbstündigem Kochen ist das Anthraflavon gelöst, worauf dann die Operation unterbrochen wurde.

Beim Erkalten scheiden sich aus der nun gelb gefärbten Flüssigkeit schöne, gelbe Nadeln ab, deren Menge beim Verdünnen mit Wasser noch zunimmt. Sie wurden auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Sie sind von glänzender, sattgelber Farbe.

In Wasser, namentlich in heissem, lösen sie sich ziemlich leicht mit schön rother Farbe, beim Erkalten scheiden sie sich zum Theil wieder ab. Mit derselben Farbe lösen sie sich auch in Alkalien, fallen aber auf Zusatz von Säuren aus diesen Lösungsmitteln unverändert heraus. In Alkohol und Aether sind sie gleichfalls mit rother Farbe löslich. Dampft man das Lösungsmittel ab, so treten am Ende der Destillation rothe Dämpfe, von der Zersetzung der Substanz herührend, auf. Der Körper löst sich in concentrirter Salpetersäure beim Erwärmen mit gelber Farbe, kocht man die Lösung längere Zeit hindurch, so scheiden sich auf Zusatz von Wasser keine Nadeln mehr ab, beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, in dem sich gelbe Tafeln mit freiem Auge erkennen lassen. Erhitzt man die Nadeln, so explodiren sie ohne vorher zu schmelzen unter gelinder Feuererscheinung bei 307,6° (corr.). Sie enthalten keine Krystallwasser. Die Zahlen, welche die Analyse ergab, erweisen sie als vierfach nitrites Anthraflavon von der Formel



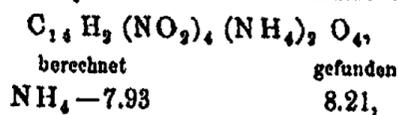
Berechnet.		Gefunden.		
		I.	II.	III.
C	40.00	40.54	40.23	—
H	0.95	1.28	1.22	—
N	13.33	—	—	13.29.

Der Körper ist also isomer der Chrysaminsäure, unterscheidet sich aber von ihr durch sein äusseres Ansehen, wie durch seine Löslichkeit in Wasser und sein Verhalten gegen kochende Salpetersäure, wie noch später gezeigt werden soll.

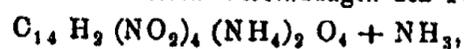
Anthraflavon und Chrysophansäure, die Muttersubstanzen der genannten Isomeren, würden in ihrer Constitution einander insofern gleichen, als beide vierfach nitrierte Produkte geben, was beim Alizarin nicht der Fall ist.

¹⁾ Diese Menge Salpetersäure ist nöthig, um vollständige Lösung herbeizuführen.

Wie schon Barth und Senhofer erwähnten, färbt sich der Körper beim Liegen an der Luft roth, jedoch ist diese Farbveränderung selbst nach Monaten nur eine oberflächliche. Die Ursache des Rothwerdens hängt mit der Bildung eines Ammoniaksalzes zusammen. An vollkommen ammoniakfreier Luft bleibt er gänzlich unverändert, sobald aber die geringste Spur Ammoniak dazu kommt, färbt er sich intens. roth. Im Tabakrauche lässt sich durch ihn leicht Ammoniak nachweisen. Leitet man trocknes Ammoniakgas über Tetranitroanthraflavon, so nimmt es bis zu 14.31 pCt. davon auf, über Chlorcalcium verliert es wieder Ammoniak und zeigt dann einen Procentgehalt von 10.37. Beim Erwärmen auf 100° geht eine weitere Quantität Ammoniak fort, bis die Analyse 8.21 pCt. darin nachweist. Die letztere Menge entspricht einem Ammonsalze von der Formel



während die ammoniakreicheren Verbindungen den Formeln



(berechnet 10.83 pCt. NH_3) und

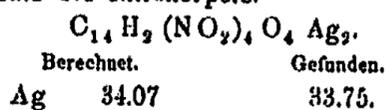


(berechnet 13.93 pCt. NH_3) entsprechen.

Alle drei Verbindungen, besonders die an Ammoniak reicheren, riechen stark darnach. Die Farbe der beiden letzteren Verbindungen ist hellroth, die des normalen Ammonsalzes dunkelroth. Dieses löst sich leicht in Wasser und die Lösung nimmt beim Stehen an der Luft einen schwach moschusartigen Geruch an, der sich bald verliert, was von einer Zersetzung des Salzes, die unter Abscheidung des freien Nitrokörpers vor sich geht, bedingt wird.

Bringt man zu Tetranitroanthraflavon einen Tropfen starker Ammoniakflüssigkeit, so vernimmt man ein Zischen, ähnlich dem beim Zusammenbringen von Vitriölöl und Wasser entstehenden.

Aus der wässrigen Lösung des Ammonsalzes scheidet salpetersaures Silber oder Fluorsilber einen voluminösen, bräunlichen Niederschlag ab, der aus haarfeinen, seidenglänzenden Nadelchen besteht. Er ist das Silbersalz des Nitrokörpers.



Tetranitroanthraflavon in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam gekocht, giebt eine indigblaue, später braunschwarz werdende Flüssigkeit. Anfangs tritt ein an Vanille erinnernder Geruch auf, der bald durch das sich entwickelnde Ammoniak verdeckt wird. Aus der braunen Flüssigkeit scheidet Salzsäure in Wasser und Aether wenig

lösliche, braunschwarze, amorphe, zu einer Analyse nicht einladende Flocken ab.

Mit Zinn und Salzsäure gekocht, geht die Farbe von dunkelroth in hellrothgelb über. Verjagt man den Ueberschuss der Salzsäure, so krystallisiren feine, gelbe Nadeln heraus. Die Masse wurde zur Trockene gebracht, der Rückstand in Wasser aufgenommen, vom Zinn befreit und im Schwefelwasserstoffstrom eingedampft, wobei sich die Flüssigkeit schon bräunlich färbte. Nach längerem Stehen unter der Luftpumpe über Schwefelsäure erhält man anfangs gelbe, krystallinische Krusten, die mit Eisenchlorid eine schmutzig violette, schnell verschwindende Farbenreaction geben, bald rothbraun und dann schwarz werden. Da Zersetzung schon über Schwefelsäure, schneller an der Luft eintritt, so konnte der Körper nicht analysirt werden.

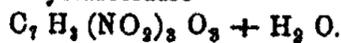
Die saure Mutterlauge, aus der Tetranitroanthraflavon theils krystallisirt, theils durch Wasser ausgefällt war, wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei sich noch eine geringe Menge des früheren Nitrokörpers ausschied, der in verdünnter Salpetersäure nicht ganz unlöslich ist und die beim Einengen auftretende rothe Färbung der Flüssigkeit bedingt. Diese wurde filtrirt und endlich schieden sich bei weiterem Concentriren, schöne, rothgefärbte dicke Tafeln ab. Nimmt man dieselben zur Entfernung der Salpetersäure mehrmals in Wasser auf, so gelingt es nicht mehr, dieselben grossen Krystalle zu erhalten, sondern es hinterbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels eine aus kleinen Tafeln bestehende Masse. Zur Entfernung, resp. Entfärbung, geringer Mengen von Tetranitroanthraflavon, wurde die wässrige Lösung mit Thierkohle gekocht. Das Filtrat ist hellgelb gefärbt. Schüttelt man dasselbe mit Aether, so wird die Substanz vollständig davon aufgenommen und der ätherische Auszug hinterlässt nach dem Verjagen desselben eine bald in Tafeln, bald in concentrisch vereinigten Prismen krystallisirende, fast farblose Masse. In Wasser gelöst, krystallisiren beim freiwilligen Verdunsten desselben zuerst feine Nadeln in höchst geringer Menge heraus, und erst nachdem der grösste Theil des Lösungsmittels verdampft ist, schiessen Tafeln an, denen unter dem Mikroskope sich wieder vereinzelte Nadeln beige-mengt zeigen. Durch öfteres Umkrystallisiren eine Trennung vorzunehmen gelang nicht.

Um den in Tafeln krystallisirten Haupttheil rein zu erhalten, versuchte ich die Bildung von Kupfersalzen. Kohlensaures Kupfer in die kochende Lösung eingetragen, löst sich leicht unter heftigem Entweichen von Kohlensäure, die anfangs gelb gefärbte Lösung nimmt eine schön grüne, gegen Ende der Reaction mehr bräunlich werdende Farbe an, zugleich scheidet sich bei Gegenwart von noch freier Säure

ein pulverig grüner Niederschlag (a) in sehr geringen Quantitäten ab, was auch dann geschieht, wenn man gleich mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kupfer kocht. Die davon abfiltrirte Lösung ist bräunlich gefärbt und zeigt nach einiger Zeit Trübung; weiter der Krystallisation überlassen, liefert sie als Hauptprodukt ein in warzig verwachsenen Nadeln krystallisirendes grünes Salz, daneben bemerkt man noch in die Hauptmasse eingebettet einzelne, gelblich braune Krystalle (b). Durch Waschen mit absolutem Alkohol kann das schön grüne Salz leicht rein gewonnen werden, da der Alkohol vorzüglich nur die Beimengungen aufnimmt. Die alkoholische Lösung scheidet geringe Mengen des früher erwähnten grünen Pulvers (a) aus, weiterhin verdampft, erhält man spurenweise braune Nadeln (b), daneben grüne Krystalle, welche dem früher als Hauptprodukt erwähnten Salze angehören.

Das schöne Kupfersalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und mit Aether ausgezogen. Der Aether färbt sich schon nach einigem Schütteln gelb, während die darunter befindliche Flüssigkeit die blaue Farbe des schwefelsauren Kupfers zeigt.

Nach Verjagung des Aethers hinterbleibt eine aus Tafeln und concentrisch vereinigten Prismen bestehende, farblose Krystallmasse, die an der Luft bald hellgelb wird. Die Substanz lieferte aus Wasser krystallisirt nur Tafeln, aus einer Lösung in Weingeist wurden nur nadelförmige Prismen erhalten. Die Analyse der Substanz führt zur Formel einer Trinitrooxybenzoesäure



Bei 100° getrocknet, verliert sie leicht das Wasser, beginnt sich aber schon zu verflüchtigen.

Berechnet.		Gefunden.		
		I.	II.	III.
H ₂ O — 6.19		6.19	6.18	6.54.

Die getrocknete Säure gab analysirt folgende Zahlen:

Berechnet.		Gefunden.		
		I.	II.	III.
C	30.77	30.74	31.13	—
H	1.09	1.59	1.26	—
N	15.38	—	—	16.12 ¹⁾

¹⁾ Die Stickstoffbestimmung ist leider um 0.7pCt. zu hoch, es gelang nicht näher stimmende Zahlen zu erzielen, ja in ein paar Versuchen wurde noch mehr Stickstoff bis zu 16.5pCt. erhalten. Einen Grund zur Erklärung dieses Fehlers anzugeben, bin ich nicht in der Lage, da die größte Sorgfalt bei den Analysen angewendet wurde. Höchstens könnte man überhaupt die Schwierigkeit der Analyse bei so hoch nitrirten und beim Erhitzen explodirenden Substanzen anführen. Jedoch scheint mir die Formel keinem Zweifel zu unterliegen, da die Zahlen für die Salze mit derselben übereinstimmen und aus denselben keine, auch nur annähernd den Reactionsbedingungen sich anpassende, andere Formel ausgerechnet werden kann.

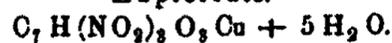
Lufttrockene Substanz gab analysirt:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C	28.87	28.85	28.67
H	1.72	2.23	2.32
N	14.43	—	—

In Wasser, Alkohol und Aether ist die Säure leicht löslich, auch in warmer concentrirter Schwefelsäure; die Lösung in letztgenannter Substanz scheidet beim Verdünnen mit Wasser keinen Niederschlag aus. Rasch erhitzt, verpufft sie unter Feuerscheinung. Bei ca. 105° schmilzt sie und sublimirt zugleich, bei 200° schwärzt sie sich und geräth in lebhaftes Kochen. Die Temperatur, bei der sie verpufft, konnte nicht bestimmt werden. Im Kohlensäurestrom sublimirt sie in schönen, gelblichen Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. Ihre weingeistige Lösung wird auf Zusatz von Kali nicht roth gefärbt.

Zur Controle wurde von den Salzen das Kupfer- und Barytsalz aus der gereinigten Substanz, wie früher angegeben, dargestellt.

Kupfersalz.



Bei 100° getrocknet, verliert es nur $4\frac{1}{2}$ Molekül Wasser, das letztes halbe konnte ich nicht mehr bestimmen, da sich das Salz höher getrocknet zersetzt.

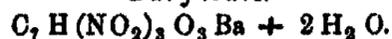
	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
H ₂ O	19.08	19.17	19.18	19.09

Das getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.			
		I.	II.	III.	IV.
C	24.46	24.84	24.74	—	—
H	0.58	1.13	1.22 ¹⁾	—	—
N	12.23	—	—	12.46	—
Cu	18.46	—	—	—	18.45

Das Salz krystallisirt, in kleinen Partien in Wasser gelöst, in schönen, langen Nadeln. Rasch erhitzt, verpufft es unter starkem Knall. Der Explosionspunkt liegt bei ca. 237°. Längere Zeit an der Luft liegend, verliert es die schön grüne Farbe und nimmt eine mehr dunklere, bräunliche an.

Barytsalz.



Dasselbe wurde dargestellt durch Eintragen von kohlensaurem Baryt im Ueberschusse in die kochende Lösung der freien Säure.

¹⁾ Da die Substanz begierig Wasser ansieht und wegen ihrer Eigenschaft zu verpuffen mit viel Kupferoxyd gemischt werden musste, erklärt sich der zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt in ungewohnter Weise.

Das Filtrat, der Krystallisation überlassen, giebt ein in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Salz von gelber Farbe. Eine directe Krystallwasserbestimmung konnte ich wegen der leichten Zersetzlichkeit des Salzes nicht ausführen. Nach der folgenden Analyse enthält es lufttrocken noch 2 Molekül Wasser.

C, H(NO ₃) ₂ O, Ba + 2 H ₂ O		Gefunden.	
C	18.92	18.91	—
H	1.18	1.14	—
Ba	30.86	—	30.79 30.49

Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Rasch erhitzt, verpufft es, jedoch mit minder starkem Knall als das Kupfersalz. Der Explosionspunkt liegt bei 299° (corr.).

Kalisalz.

Man erhält es durch Zusatz von Kalilauge zu der wässerigen Lösung der freien Säure. Die gelbe Farbe der Lösung wird dabei mehr bräunlich und nach längerem Stehen erhält man ein gleichfalls in feinen Nadeln krystallisirendes Salz.

Das Silbersalz erhielt ich durch Auflösen von kohlensaurem Silber in einer kochenden Lösung der freien Säure. Beim freiwilligen Verdunsten des vom Ueberschusse des kohlen-sauren Silbers getrennten Filtrates, krystallisirt das Salz in feinen gelben, strahlig verwachsenen Nadeln heraus.

Trinitrooxybenzoesäure, mit Zinn und Salzsäure gekocht, verändert die Farbe nicht, die vom Zinn befreite Flüssigkeit giebt eine schön blaue, später roth werdende Eisenreaction. Beim Eindampfen der Lösung tritt Zersetzung ein.

Von den mit a und b bezeichneten Substanzen, wurden so geringe Mengen (aus 30 Grm. Anthraflavon zusammen kaum $\frac{1}{2}$ Grm.) erhalten, dass von einer weiteren Untersuchung derselben gänzlich Abstand genommen werden musste.

Man möchte, ähnlich wie das Alizarin mit Salpetersäure Phtalsäure giebt, vom Anthraflavon, seiner Constitution nach, die Bildung einer Oxyphthalsäure erwarten, jedoch geschieht dies offenbar nicht und dasselbe wird durch Salpetersäure ähnlich wie durch schmelzendes Kali zerlegt. Im ersteren Falle entsteht das Trinitroderivat einer (Para-?) Oxybenzoesäure, während durch Kali vornehmlich Paraoxybenzoesäure gebildet wird.

Auf die Weise lässt sich auch zum Theil die Bildung der Nebenprodukte erklären, indem ja vielleicht neben viel Paraverbindung, wenig der Metaverbindung entsteht. Auf das Ergebniss der Analyse war es ohne Einfluss, ob ich nicht gereinigte, oder aus dem reinen Kupfersalze gewonnene Substanz verwendete.

Das Tetranitroanthraflavon und die Trinitrooxybenzoëssäure sind demnach, von den geringen Mengen nicht zu untersuchender Nebenprodukte abgesehen, die einzigen Hauptprodukte der Einwirkung der Salpetersäure auf Anthraflavon, und letztere Verbindung entsteht aus der ersteren, wie ich mich durch einen directen Versuch überzeugt habe. Kocht man nämlich das Tetranitroprodukt längere Zeit (bis man nicht mehr die Abscheidung von Nadeln bemerkt) mit starker Salpetersäure, so findet man dasselbe vollständig in Trinitrooxybenzoëssäure umgewandelt, die durch alle Eigenschaften, Darstellung der Salze u. s. w. als solche constatirt wurde.

Pikrinsäure, die sich aus der Chrysammensäure mit Salpetersäure bildet, konnte ich nicht nachweisen, obwohl letztere aus der Chrysophansäure, die dem Anthraflavon nächst dem Isoalizarin am nächsten steht, erzeugt wird.

433. O. Rembold: Ueber einige Abkömmlinge der Ellagsäure.

(Eingegangen am 15. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ellagsäure mit Zinkstaub bis zur schwachen Rothgluth im Wasserstoffströmung erhitzt, liefert ein anfangs farbloses, später röthliches Destillat, aus welchem durch fractionirte Destillation im Wasserstoffströmung zwei Körper sich scheiden lassen. Die grössere Menge bildet der bei weniger hoher Temperatur übergehende farblose Körper, während gegen Ende des Erhitzens eine nur kleine Quantität eines dunkelrothen Körpers zu gewinnen ist. Dieser scheint nur das Produkt der Einwirkung höherer Temperatur auf den farblosen Körper zu sein, denn er entsteht auch bei der Destillation des sorgfältig gereinigten ersteren Körpers gegen Ende immer wieder. Die Gesamtausbeute an diesen Körpern betrug gegen 10 pCt. der angewendeten Ellagsäure. Beide Körper sind Kohlenwasserstoffe; die gewonnenen Mengen reichten nur aus, um den farblosen Körper einer genügenden Untersuchung zu unterziehen.

Dieser erscheint in krystallinischen, blättrigen Aggregaten, hat einen Schmelzpunkt von 88° , beginnt in der Retorte bei 252° zu siedeln und erreicht hierbei unter Röthlichwerden 295° ¹⁾, ist in Eisessig, Benzol, Aether, heissem Alkohol, minder in kaltem Alkohol löslich. Diese Lösungen fluoresciren nicht, die Fluorescenz in Benzol stellt sich nur ein, wenn der farblose Körper durch den oben erwähnten rothen Körper verunreinigt ist. Obwohl der Schmelzpunkt

¹⁾ Die Siedepunktbestimmung konnte nicht genauer ausgeführt werden, da die Gesamtmenge des zu Gebote stehenden Körpers nur circa 3 Gramm betrug.

88° ist, so beginnt beim Darüberleiten von Wasserstoff schon bei 80° eine schwache Sublimation, es sammeln sich an den kühleren Stellen der Röhre grössere dünne, schillernde Blättchen an. Bei der Elementaranalyse gehen leicht unzersetzte Anthelle in das Chlorcalciumrohr über, wie durch nachheriges Erwärmen des Chlorcalciums nachgewiesen werden kann, weshalb die Analysen schwierig und mit besonderer Sorgfalt auszuführen sind. Die gefundenen Zahlen waren: C = 93.8, H = 5.9; C = 93.9, H = 6.4; C = 94.1, H = 6.1; C = 94.1, H = 6.2; C = 93.9, H = 5.5.

Die zunächst in Betracht kommenden Formeln $C_{14}H_{10}$ und $C_{14}H_{12}$ verlangen: die erstere C = 94.38, H = 5.6, die letztere C = 93.33, H = 6.66; es sprechen daher unzweifelhaft die Zahlen für die erstere der beiden Formeln. Die Frage, ob der Körper wirklich die durch obige Zahlen ausgedrückte Molekulargrösse besitze, wurde durch eine Bestimmung der Dampfdichte entschieden, welche die Formel $C_{14}H_{10}$ bestätigt. Diese Bestimmung, nach der Methode von Dumas im Olb's'schen bei 330 ausgeführt, ergab: gefunden 5.98, berechnet nach der Formel $C_{14}H_{10}$, 6.16.

Es ist der Körper somit isomer mit Tolan, Phenanthren, Anthracen, und da ich ihn ursprünglich für Phenanthren hielt, verwendete ich die vorräthige Menge, um nach der für das Phenanthren gültigen Weise das Chinon und die Pikrinsäureverbindung zu gewinnen. (S. Gräbe, Annalen d. Ch. u. Ph. 1873 B. 167.) Für die Darstellung des Chinons wurde der Kohlenwasserstoff in Eisessig gelöst und mit in Eisessig gelöster Chromsäure Stunden lang erwärmt, wobei viel unveränderte Substanz in den Kühler sublimirt und sich nur eine sehr kleine Menge eines röthlichen Produktes bildet, das zum Unterschiede von Phenanthrenchinon sich in frisch bereitetem, sauren schwefligeurem Natrium fast gar nicht löste. Die darin nicht gelöste Masse war noch reich an unverändertem Kohlenwasserstoff. Durch Destilliren oder Umkrystallisiren in Alkohol oder Eisessig gelang es mir bisher nicht, das Oxydationsprodukt für die Analyse hinlänglich rein zu erhalten.

Ebenso verschieden vom Phenanthren, wie gegen Chromsäure, verhielt sich der Kohlenwasserstoff gegen Pikrinsäure. Die kalten gesättigten Lösungen beider in Alkohol von 95 pCt. ergaben beim Vermischen von 51 Theilen der Kohlenwasserstofflösung mit 18 Theilen der Pikrinsäurelösung (nach Graebe) keinen Niederschlag, und es schieden sich bei langsamem Verdunsten die ursprünglichen Körper neben wenigen, orangefarbenen Nadeln wieder aus.

Es ist somit, wie ich glaube, durch den verschiedenen Schmelzpunkt und Siedepunkt, den Mangel an Fluorescenz in Benzollösung, das abweichende Verhalten gegen Chromsäure und Pikrinsäure zur

Genüge bewiesen, dass der Körper ein von Phenanthren verschiedener ist, den ich Ellagen zu nennen vorschlage.

Es ist bemerkenswerth, dass aus einem Derivate der Gallussäure, welche, wie bekannt, auch Rußgallussäure und weiter Anthracen liefert, ein Kohlenwasserstoff erhalten wird, der von Anthracen verschieden ist, zumal wenn man bedenkt, dass auch Oxybenzoësäure und Dioxybenzoësäure Anthracenabkömmlinge zu erzeugen vermögen. Es muss also bei der Bildung von Ellagsäure eine von den bekannten verschiedene Art der Condensation stattgefunden haben. Eine Ansicht über die Constitutionsformel des Ellagens auszusprechen halte ich nach den vorliegenden Beobachtungen noch für verfrüht.

Der eingangs erwähnte rothe Körper bleibt noch längere Zeit nach dem Destilliren zähflüssig, und erstarrt endlich zu einer homogenen, durchscheinenden, spröden Masse, die bei 65–70° erweicht und erst oberhalb 860° siedet. Er ist in Benzol, Aether, Eisessig, in heissem, minder in kaltem Alkohol löslich. Die Elementaranalyse ergab C = 94.7, H = 5.6, woraus ich nur so viel ableiten will, dass der Körper noch ein Kohlenwasserstoff und nicht ein sauerstoffhaltiger Körper ist. Seinen Eigenschaften nach dürfte er ein Polymeres des Ellagens sein.

Wenn man Ellagsäure mit Natriumamalgam unter Zusatz von so viel Kalilauge, dass die Ellagsäure gelöst wird, 1½–2 Stunden lang erhitzt, so fällt beim Ansäuern nichts mehr heraus. Das ätherische Extract liefert einen in Wasser leicht löslichen Antheil (A) und einen in Wasser, besonders bei Zusatz von etwas Salzsäure, schwerer löslichen Antheil (B). Letztere Masse, durch Umkrystallisiren gereinigt, ergiebt einen farblosen Körper, der in meistens sternförmig vereinigten Nadeln krystallisirt, die unter dem Mikroskop keine Verunreinigung erkennen lassen, und der zum Unterschied von Ellagsäure und allen anderen Hydroprodukten derselben mit Eisenchlorid eine anfangs grüne, dann hell weinrothe Färbung zeigt, welche nach einiger Zeit an der Luft in eine schmutzig bräunliche übergeht. Er ist in Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Die wässerigen Lösungen werden an der Luft bald schmutzig verfärbt. Er schmilzt gegen 300°, nicht ohne sich vorher tief gebräunt zu haben, und giebt hierauf nicht mehr die oben erwähnte rothe Eisenreaction. Obwohl alle Eigenschaften für einen reinen Körper zu sprechen scheinen, gaben die Analysen doch keine scharfen Zahlen. Er verliert nur schwer sein Krystallwasser und verändert im Luftbade schon bei 120° seine Farbe, weshalb er im Wasserstoffstrome getrocknet wurde. Oberhalb 195° wird er auch da bräunlich; bei 145° beginnt eine spurenweise Sublimation, so dass die genaue Bestimmung des Krystallwassers nicht möglich ist. Wenn man ihn 5–6 Stunden lang im

Wasserstoffstroms bei 150° trocknet, bis das Gewicht nicht mehr merklich abnimmt, so zeigt sich ein Verlust von 9 pCt. Krystallwasser und die Elementaranalyse des getrockneten Körpers liefert: C = 60.6, H = 3.2; C = 60.4, H = 3.16, während bei 195° getrocknet, schon C = 62.89, H = 3.3, und bei 160°, durch 14 Stunden getrocknet, C = 62.3, H = 3.2 gefunden wurde.

Von den Körpern, die für diese Zahlen ausgerechnet werden können, kommt nach Art der Reaction am meisten $C_{14}H_8O_6$ in Betracht, welches C = 61.8, H = 2.9 verlangt. Man sieht, dass die Analysen der bei 160° getrockneten Substanz sich den Zahlen nähern, während bei 195°, bei welcher Temperatur der Körper missfarbig wurde, C = 62.89 erhalten wurde.

Der Körper wird bei Einwirkung von Alkalien und alkalischen Erden leicht oxydirt und es liessen sich keine Salze gewinnen. Durch Einschliessen in eine Glasröhre mit Chloracetyl und Erhitzen auf 100° erhält man, nach Verjagen des überschüssigen Chloracetyls und Krystallisiren aus Alkohol eine in Wasser nicht lösliche und keine Eisenreaction mehr zeigende Verbindung. Die Analyse ergab C = 60.8, H = 3.4. Die Acetylverbindungen von $C_{14}H_8O_6$ verlangen für Mono-, Di-, Triacetyl: C = 61.1, H = 3.18; C = 60.67, H = 3.37; C = 60.3, H = 3.5. Es ist somit die Acetylverbindung auf die vermuthete Säure $C_{14}H_8O_6$ zu beziehen, am wahrscheinlichsten ist sie ein Diacetylprodukt.

Der in Wasser leicht lösliche Antheil des ätherischen Extractes (A) enthält an der Luft noch leichter zersetzliche Substanzen, als der eben beschriebene Körper ist. Man gewinnt durch wiederholtes Ausziehen mit Aether, Einengen des Aethers und Verdampfen des Restes in der Glocke, bei Zusatz von etwas Salzsäure, einen krystallinischen Körper von blassgelber Farbe, der mit Eisenchlorid nur eine schmutzig blassbraune Farbenreaction zeigt. Beim Versuch, denselben aus Wasser umzukrystallisiren, wurde er schnell bräunlich. Die Bestimmung des Krystallwassers ergab ebenfalls Differenzen mit dem früher beschriebenen Körper B, die Analysen gaben keine brauchbare Zahlen, das Acetyliren gelang nicht.

Bei dem Gewinnen der erwähnten Substanzen durch Ausschütteln mit Aether wurde die auszuschüttelnde Flüssigkeit immer dunkel, und bei längerem Ausschütteln auch die vereinigten ätherischen Extracte bräunlich: es wurde daher der Versuch gemacht, durch abermaliges Behandeln mit Natriumamalgam ohne Zusatz von Kalilauge das ätherische Extract zu entfärben. Bei diesem Versuche erhielt ich nach Ansäuern und Ausschütteln mit Aether nicht die oben erwähnte Substanz B mit rother Eisenreaction, sondern einen von mir schon einmal als Derivat der Gallussäure beschriebenen Körper, der blass grünlichgelb in seidenglänzenden, verfilzten Nadeln erscheint, der in

Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich ist, und dessen Krystalle unter dem Mikroskope Aehnlichkeit mit dem Körper B besitzen. Es ist $C_{14}H_{10}O_7$; bei 120° getrocknet, giebt er $C = 57.8$, $H = 3.5$, berechnet $C = 57.93$, $H = 3.44$. Er giebt mit Eisenchlorid eine blaue, hierauf grüne Färbung und ist in etwas grösseren Mengen vom Körper B leicht zu unterscheiden. Die Acetylierung misslang durch Springen der Röhre. Durch Behandlung des Körpers B mit Natriumamalgam lässt er sich nicht gewinnen; B liefert dann immer wieder ein ätherisches Extract, das mit Eisenchlorid die rothe Farbenreaction giebt.

Es wurde noch der Versuch gemacht, vielleicht durch Nichtanwendung von Kalilauge den Körper aus Ellagsäure zu gewinnen. Nimmt man Aetznatron, in welchem sich Ellagsäure ebenfalls löst, so erhält man nun wirklich durch Hydriren beide Körper, makroskopisch von einander zu unterscheiden, überwiegend jedoch B; ein Lösungsmittel, um beide Körper bequem von einander zu trennen, habe ich bisher nicht gefunden. Eine Beimengung dieses Körpers zu B erklärt auch vollständig die Differenzen in den Analysen des Letzteren. Für die Benennung schlage ich, im Hinblick auf die charakteristische Eisenreaction und auf das Entstehen durch Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi für $C_{14}H_8O_6$ den Namen Rufo-Hydro-Ellagsäure und für $C_{14}H_{10}O_7$ den Namen Glauko-Hydro-Ellagsäure vor.

Die Reihe der durch Hydriren aus der Ellagsäure zu gewinnenden Körper ist hiermit nicht erschöpft. Die durch Aether nicht zu extrahirende Substanz bildet den grösseren Antheil; ihre leichte Zersetzlichkeit vereitelte meine Bemühungen, sie in reinem Zustande zu isoliren.

Ich glaube noch erwähnen zu sollen, dass, wenn ich die mit Natriumamalgam behandelte Ellagsäure anstatt mit Salzsäure mit Schwefelsäure ansäuerte, in dem in Wasser leichter löslichen Antheile A des ätherischen Extractes die Farbenreaction der Protocatechusäure gegen Eisenchlorid beobachtet wurde. — Einige Male erhielt ich ausserdem Spuren eines nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether löslichen Körpers, der gar keine Eisenreaction darbot, aber in zu geringen Mengen auftrat, um bestimmt werden zu können.

Das Auftreten des Körpers $C_{14}H_{10}O_7$ spricht schliesslich dafür, dass die von mir verwendete Ellagsäure, welche aus der Granatbaumrinde durch Behandeln des Decoctes mit Schwefelsäure und Trennen der Ellagsäure von einem gleichzeitig auftretenden Phlobaphene(?) mittelst Soda und Alkohol erhalten war, mit der aus Gallussäure zu gewinnenden identisch ist.

Da ich nur eine kleine Menge (200 Gramm) Ellagsäure zu verarbeiten in der Lage war, mögen die theilweisen Unvollständigkeiten der Arbeit entschuldigt werden.

494. C. Jaeger: Ueber das Azophenol.

Untersuchungen über die aromatischen Nitrosoverbindungen XI. ¹⁾

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium Strassburg.)

(Eingegangen am 16. November; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Ueberführung der Nitrosophenole in Azoderivate ist bisher nur durch Einwirkung auf Anilin und ähnliche Basen ²⁾ z. B. nach folgender Gleichung



gelingen. Dagegen ist es nicht möglich gewesen, das Nitrosophenol durch alkoholische Kalilauge in Azo- oder Azoxyphenol zu verwandeln, obgleich die entsprechende Reaction bei dem Nitrosodimethylanilin mit grosser Leichtigkeit vor sich geht. Es zeigt sich hier in der Nitrosogruppe derselbe Unterschied im Verhalten, wie man ihn in der Nitrogruppe zwischen dem Nitrobenzol einerseits und dem Nitrophenol und besonders der Nitrobenzoesäure andererseits schon längst kennen gelernt hat. Auch durch andere Reductionsmittel hat ter Meer ³⁾ aus dem Nitrosophenol nicht Azophenol darstellen können; es ist daher bemerkenswerth, dass diese Umwandlung durch die Einwirkung des schmelzenden Kalis bewerkstelligt werden kann.

Einwirkung des schmelzenden Kalis auf Nitrosophenol.

Trägt man Nitrosophenol in schmelzendes Kali ein, so verpufft der grösste Theil; es ist daher besser, das Nitrosophenol in concentrirter überschüssiger Kalilauge zu lösen, einzudampfen und dann zu erhitzen. Die Masse wurde einige Zeit bei 180° gehalten und die braune Schmelze in Wasser gelöst. Salzsäure fällt aus der Lösung einen graubraunen Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann. Besser erschien es indessen, denselben in möglichst wenig heissem Alkohol zu lösen und die mit dem gleichen Volum Wasser versetzte Flüssigkeit bis zur anfangenden Krystallisation einzudampfen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmolz der Körper constant bei 214° und schien, nach der Analyse zu urtheilen, annähernd rein zu sein.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ .		I.	II.	III.
C	67.48	67.0	67.49	67.42
H	4.7	4.9	4.9	5.2
N	13.08	13.02	—	—

¹⁾ Die Abhandlungen von F. Fuchs S. 1022 und C. Kimich S. 1026 dieses Jahrgangs sind als No. IX und X dieser Reihe zu bezeichnen.

²⁾ C. Kimich diese Ber. VIII, 1026.

³⁾ Dessen Inauguraldissertation.

Das Azophenol ist sehr beständig, lässt sich jedoch nicht unzer-
setzt sublimieren. In Alkohol und in Alkalien ist es leicht, in heissem
Wasser und in Aether schwer löslich, in Benzol fast unlöslich. Was
die Stellung der Azogruppe zu den Hydroxylen betrifft, so muss es,
wenn keine Umlagerung bei der Kalischmelze eintritt, ein Paraazo-
phenol $C_6H_4(OH)NNC_6H_4(OH)$ sein.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

435. Robert Schiff: Ueber das Nitrosothymol und dessen Derivate.

Untersuchungen über die aromatischen Nitroso- verbindungen XII.

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium Strassburg.)

(Eingegangen am 16. November; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Darstellung des Nitrosothymols.

40 Gr. bei 45° schmelzenden Thymols, in 27 Gr. verdünnter Kali-
lauge gelöst, werden, zusammen mit einer Lösung von 40 Gr. salpe-
trigsauren Kalis, in 18–20 Liter Wasser gegossen und 60 Gr. conc.
 H_2SO_4 , durch einen Liter H_2O verdünnt, unter Umrühren zugefügt.
Als bald geseht die ganze Masse zu einem gelben, krystallinischen Brei,
welcher über ein Tuchfilter filtrirt und gut ausgewaschen wird. Man
trocknet die Substanz und krystallisirt aus Benzol um. Zur weiteren
Reinigung nimmt man mit Alkohol auf und fällt daraus durch Was-
serzusatz ein schön gelb-weisses Produkt. Mehrmals aus Chloroform
umkrystallisirt zeigte es kleine Nadeln, welche bei 155–156 (uncorr.)
schmolzen. Die Analyse ergab:

berechnet für $C_{10}H_{13}NO_2$.	C 67.04	H 7.27	N 7.82
gefunden	C 67.23	H 7.28	N 8.33.
	67.03	7.65	

Das Nitrosothymol ist unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in
siedendem Wasser. Alkohol, Aether, Chloroform lösen es leicht.
Von Alkalien wird es mit rother Farbe aufgenommen. Auch conc.
 H_2SO_4 löst Nitrosothymol, lässt es aber bei Wasserzusatz unverän-
dert wieder ausfallen.

Die Alkaliphenolate erhält man in Form von langen, dunkel-
gelben Nadeln, wenn man Nitrosothymol in Kali oder Natron löst
und die Flüssigkeit langsam unter der Luftpumpe verdunsten lässt.
Es ist dies nöthig, da die Lösung schon durch den Kohlensäurege-
halt der Luft zersetzt wird. Die schweren Metalle geben verschieden
gefärbte, amorphe Niederschläge:

Pb-Salz	gelb	Zn-Salz	gelbweiss
Ca -	gelbroth	Cd -	röthlich gelb
Ca -	hellgrün	Ag -	tief roth.

Benzoyläther.

Trägt man gepulvertes K-Salz in Benzoylchlorid ein und erwärmt auf dem Wasserbad, so wird die Masse fest. Zur Entfernung des überschüssigen C_6H_5COCl kocht man öfters mit Wasser und stark verdünntem Weingeist aus und krystallisirt aus absolutem Alkohol oder Chloroform um. Man erhält so schöne, gelbe, glänzende Nadeln, welche bei 110° (uncorr.) schmelzen.

Berechnet für $C_{17}H_{17}NO_2$	C 72.08	H 6.00
Gefunden	C 71.80	H 5.70
	72.10	6.40.

Bei den für die Nitrosoverbindungen charakteristischen Reactionen zeigt das Nitrosothymol eine bemerkenswerthe Schärfe, sodass sein Verhalten als typisch für die ganze Körperklasse betrachtet werden kann. Bei gelinder Oxydation entsteht Nitro-, bei starker Dinitrothymol, während bei Reduction Amidothymol sich bildet. Die Einwirkung salpetriger Säure auf Nitrosothymol in ätherischer Lösung hat Entstehung der Diazoderivate zur Folge.

Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung.

Man löst Nitrosothymol (5 Gr.) in verdünnter, 30 Gr. KOH enthaltender Lauge, setzt eine Lösung von 110—120 Gr. Ferricyankalium zu und erwärmt auf dem Wasserbade, bis die rothe Farbe in gelb übergeht. Man filtrirt und fällt nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure. Der gelbe Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt. Schöne, concentrisch gruppirte Nadeln Schmelzpunkt 137° .

Berechnet für Nitrothymol	C 61.55	H 6.86
Gefunden	C 61.72	H 6.56.

Oxydation durch conc. Salzsäure.

Mit conc. Salpersäure übergossenes Nitrosothymol löst sich unter Erwärmen auf, während sich gleichzeitig ein rothes Oel bildet, das gewaschen und getrocknet zu einer rothen Strahlenmasse erstarrt. Mit Kali giebt es schön ausgebildete, orangefarbene Krystalle eines Kalisalzes. Das Produkt verhält sich in allen Stücken genau wie das von Engelhardt und Latschinoff¹⁾ erhaltene Dinitrothymol.

Reduction durch Zinn und Salzsäure.

Behandelt man Nitrosothymol in der Wärme mit Salzsäure und Zinn, so löst sich dasselbe zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten

¹⁾ Zeitschrift f. Chem. 1871, 261.

schöne Nadeln eines Zinndoppelsalzes anschliessen lässt. Man kann hieraus das Zinn durch H_2S fällen, wobei jedoch eine Zersetzung der salzsauren Base, beim Einengen ihrer Lösung zur Krystallisation, nicht zu vermeiden ist. Besser ist folgendes Verfahren. Eine heissgesättigte, wässrige Lösung des sehr löslichen Zinndoppelsalzes wird in ein kleines Volum eiskalten Wassers gegossen, wobei eine Krystallmasse niederfällt, die rasch abfiltrirt und mit wenig Wasser ausgewaschen wurde. Die so erhaltene Substanz ist frei von Zinn, da dieses theils als $SnCl_2$, theils als Zinndoppelsalz, der grösseren Löslichkeit halber, in den noch heissen Mutterlaugen zurückbleibt.

Die Analyse des getrockneten Produktes gab:

berechnet für $C_{10}H_{13}O, NH_2, HCl$	C 59.55	H 7.94	Cl 17.61
gefunden	C 59.35	H 7.54	Cl 17.67

Das salzsaure Amidothymol bildet kleine, weisse Krystalle, die sich bei $210-215^\circ$ unter Braunfärbung zersetzen. Mit kohlensauren Alkalien lässt sich das freie Amidothymol erhalten. Es ist sehr unbeständig; schon nach kurzer Zeit zersetzt es sich unter Braunfärbung.

Einwirkung der salpetrigen Säure.

Leitet man in eine mit Eis und Kochsalz abgekühlte, ätherische Lösung von Nitrosothymol salpetrige Säure (aus $As_2O_3 + HNO_3$) bis zur Blaufärbung ein, so entsteht kein Niederschlag. Verjagt man hierauf den Aether durch einen Luftstrom, so tritt plötzlich stürmische Entwicklung rother Dämpfe und starke Erwärmung ein, während sich die ganze Masse in ein dickes, rothes Oel verwandelt, das als das schon bekannte Dinitrothymol erkannt wurde.

Da nach C. Jaeger's¹⁾ Versuchen hier die Bildung von salpetersaurem Diazothymol zu erwarten war, so liess sich dieses Resultat nur durch eine Löslichkeit des erwähnten Körpers in Aether erklären. Es musste also die Diazoverbindung beim Verjagen des Aethers Zersetzung erleiden.

Folgende Versuche lassen die intermediäre Bildung einer löslichen Diazoverbindung wahrscheinlich erscheinen.

Setzt man der zur Entwicklung der salpetrigen Säure dienenden Salpetersäure etwas Salzsäure zu, so bildet sich in der gut gekühlten ätherischen Lösung alsbald ein schneeweisser, krystallinischer Niederschlag. Er war chlorhaltig und hatte alle Eigenschaften eines salzsauren Salzes einer Diazoverbindung. Da das Produkt sehr leicht zersetzlich war, wurde es in das sehr beständige, schwefelsaure Salz umgewandelt, welches eine schöne, weisse Krystallmasse bildet. Die Analyse ergab:

¹⁾ Diese Berichte VIII, 894.

berechnet für $C_{10}H_{13}N_2OHSO_4$ C 46.51 H 5.42 N 10.99
 gefunden C 46.70 H 5.54 N 11.5.

Das schwefelsaure Diazothymol zersetzte sich bei 120—121° unter Entwicklung rother Dämpfe.

Das Verhalten des Amidothymols in ätherischer Lösung gegen salpetrige Säure ist dem des Nitrosothymols völlig analog.

Strassburg, im September 1875.

436. **Zd. Hanns Skraup: Ueber die Einwirkung von Halogenen auf Ferridcyankalium.**

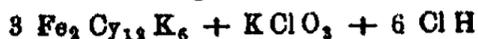
(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 19. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Zusammenhang mit meiner Arbeit über das lösliche Berlinerblau, die vor einiger Zeit in diesen Berichten¹⁾ angekündigt, und bald abgeschlossen sein wird, begann ich die schon früher von Städeler²⁾ untersuchte Einwirkung der Halogene auf Ferridcyankalium zu studiren.

Städeler erhielt, indem er Jod in eine bis fast zum Sieden erhitzte, concentrirte, wässrige Lösung von Ferridcyankalium eintrug, eine grünbraune Flüssigkeit, die auf Zusatz von Alkohol ein krystallinisches, schwarzes Salz absetzte, das in Wasser sehr leicht löslich war und beim weiteren Verdünnen seiner wässrigen Lösung eine eigenthümlich röthliche Färbung, ähnlich der mancher Chromoxydsalzlösungen annahm.

Ich war nun bemüht, dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Chlor zu erhalten und habe zu diesem Behufe die Reaction sowohl in alkalischer Lösung durch Einleiten von Chlorgas, als auch in neutraler Lösung durch gleichzeitige Einwirkung von $KClO_3$ und HCl genau nach der Gleichung



versucht.

Im ersteren Falle erhielt ich als Hauptprodukt bräunlich gelbe, glänzende Nadeln, deren wässrige Lösung mit Eisenchlorid anfangs braun, bei weiterem Zusatze grün gefärbt wird, dieser Körper ist noch nicht weiter untersucht worden. Im zweiten Falle wurde das Ferridcyankalium mit dem $KClO_3$ in heissem Wasser gelöst, die gleichfalls gewogene Menge HCl zugesetzt und nun so lange erhitzt, bis

¹⁾ Diese Ber. VIII. 1019.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 161. 28.

die Flüssigkeit beim Umschwenken eine dunkel violette Färbung, ähnlich der einer Galläpfeltinte angenommen hatte. Alsogleich mit dem gleichen Volum 36° Alkohol vermischt, schieden sich schwarze Tröpfchen ab, die am Boden des Gefäßes zu einer violetten, nicht deutlich abgegränzten Schicht zusammenflossen, und nach 24stündigem Stehen hatten sich reichliche Mengen einer schwarzen Krystallmasse gebildet. Die Mutterlauge, abgentscht, liess nach und nach noch eine zweite und dritte Partie fallen.

Die mit schwachem Alkohol gewaschene Krystalle geben, in Wasser gelöst, dieselbe Farbenerscheinung, wie sie Städeler beschrieben, mit Silbersalzen einen bräunlich grünen, mit Cadmium- und Zinksalzen einen graugrünen, mit Mangansalzen einen grauen und mit Kupfer- und Nickelsalzen einen schmutzig olivengrünen Niederschlag. Cobalt fällt braun, Ferrosulfat blau, Eisenchlorid färbt die Flüssigkeit tiefgrün, Bleisalze geben anfangs grüne Färbung, nach längerem Stehen fällt ein blaugrauer Niederschlag.

Die weitere Untersuchung, sowie die Analyse dieses Körpers, dessen empirische Zusammensetzung vielleicht $\text{Fe Cy}_6 \text{K}_7$ ist, sind in Angriff genommen. Ich veröffentliche diese Notiz nur darum, weil Hr. G. Bong¹⁾ kürzlich einen Körper beschrieben hat, den er durch Eingiessen von $\text{H}_2 \text{SO}_4$ in eine Lösung von gleichen Theilen K Cl O_3 , $\text{Fe}_2 \text{Cy}_{12} \text{K}_8$ erhielt, dessen Eigenschaften im Wesentlichen mit denen des von mir oben beschriebenen übereinstimmen und für den auch er die Zusammensetzung $\text{Fe Cy}_6 \text{K}_7$ vermuthet.

Nachdem nun Hr. Bong (dem übrigens die citirte Arbeit Städeler's entgangen zu sein scheint) zu dem wahrscheinlich identischen Resultate auf anderem Wege als ich gelangte, der oben erwähnte krystallisirte Körper überdies schon früher dargestellt wurde, halte ich mich für berechtigt, meine Arbeit fortzusetzen und werde zu geeigneter Zeit der Gesellschaft weitere Mittheilung machen.

Wien, Universitätslaboratorium des Prof. Lieben, November 1875.

¹⁾ Bull. soc. chim. XXIV, 268; siehe auch Correspondenz aus Paris, diese Berichte VIII, 1368.

437. O. Hausmann: Ueber die β -Naphthoesäure.

Eingegangen am 19. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In diesen Berichten VIII. S. 1275 bespricht Hr. Paul Vieth einige Abkömmlinge der β -Naphthoesäure, welche er auf Veranlassung des Hrn. E. Schmidt untersucht hat. Ich habe nun meinerseits schon zum Anfange des letzten Sommersemesters nach dem Entwurfe des Hrn. Prof. Merz eine Untersuchung begonnen (siehe übrigens diese Berichte VIII. 917), welche einerseits die Constitution der isomeren Naphthoesäuren, andererseits eine genaue Vergleichung ihrer Derivate betrifft; diese Arbeit musste leider, wegen eines Augenübels, lange Zeit unterbrochen bleiben und ist daher noch nicht weit gefördert worden. Um indessen ein bestimmtes Gebiet vorbehalten zu können, theile ich das Folgende mit.

„Wird das β -naphthoesaure Calcium trocken destillirt, so erhält man nicht unbeträchtliche Mengen des β -Dinaphtylketons. Dieser Körper ist identisch mit demjenigen Ketone, welches, wenngleich nur untergeordnet, sowohl beim Erhitzen des β -Naphthoylchlorids mit Naphthalin und etwas Zink, als auch beim Erhitzen von β -Naphthoesäure, Naphthalin und Phosphorsäureanhydrid entsteht. Der Schmelzpunkt des Ketons wird von den HH. Grucareric und Merz¹⁾ zu 164.5 – 165° angegeben, während mein Keton bei 164° schmolz — auch die übrigen Eigenschaften stimmten, wie eine Vergleichung der beiden Präparate zeigte, genau überein.

Der Versuch, um aus der β -Naphthalinmonosulfosäure durch energische Einwirkung des fünffach Chlorphosphors das noch unbekanntes β -Chlornaphtalin zu erlangen, gab bis jetzt kein günstiges Resultat; die Chlorirung geht aber sehr leicht weiter, immerhin scheinen kleine Mengen von β -Chlornaphtalin zu entstehen; so lieferte die Analyse eines gegen 290° siedenden Reactionproduktes wenigstens angenähert hierzu stimmende Zahlen.

Die Frage um die Constitution der isomeren Naphthoesäure wird sich wahrscheinlich durch eine genügende Halogenirung derselben und nachherige Oxydation, also in ähnlicher Weise entscheiden lassen, wie es durch Hrn. Graebe für das Naphthalin geschehen ist; hier sollten natürlich Tricarbonsäuren des Benzols und zwar eventuell perchlorirte Tricarbonsäuren entstehen. Es sind ferner, abgesehen vom Studium der für gewöhnlich geläufigen Säurederivate, Versuche in Aussicht genommen, um unter Erprobung bekannter Methoden einerseits die Analoge der Hippursäure, das sind die isomeren Naphtursäuren, darzustellen, dann andererseits diejenigen Naphtalinderivate zu erhalten, welche dem Toluol und dem Benzylalkohol entsprechen.

¹⁾ Diese Berichte VI, 1238.

Behufs einer Berichtigung sei noch erwähnt, dass das von Hrn. Vieth als neu angenommene β -naphtoesäure Silber und Calcium schon bekannt und ausführlich beschrieben ist; dagegen ist das als bekannt gesetzte Kaliumsalz noch unbekannt¹⁾; und hinwiederum ist das β -Naphtoylchlorid nicht unbekannt, sondern schon vor 2 Jahren dargestellt und zu Synthesen benutzt worden²⁾. Die hier in Betracht kommenden Verbindungen sind übrigens auch an andern Orten, so z. B. mit Ausnahme des Silbersalzes im Lehrbuche des Hrn. Fittig aufgeführt.

Zürich, November 1875.

499. F. Salomon: Ueber intermediäre Anhydridbildung bei chemischen Processen.

(Eingegangen am 16. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einiger Zeit habe ich bei Gelegenheit der Untersuchung über die gemischten Aether der Xanthogensäure³⁾ eine Anzahl von Reactionen beschrieben, welche von den erwarteten so abweichende Resultate gaben, dass es der Mühe werth erschien, dieselben genau zu erforschen und Analogien aufzusuchen. Es handelte sich um die Einwirkung von Kaliumalkoholat auf die genannten Körper.

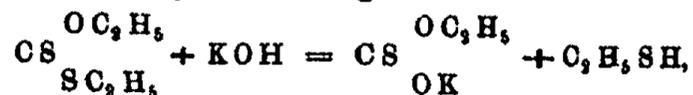
Schon Debus⁴⁾ hat gezeigt, dass man bei der Wechselwirkung

von Kaliumalkoholat und dem Aether $\text{CS} \begin{matrix} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \text{S C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, unter Austritt von

Mercaptan ein Kalisalz der Aethylmonosulfocarbonensäure erhält und

ich habe später bewiesen⁵⁾, dass diesem Salze die Formel $\text{CO} \begin{matrix} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \text{SK} \end{matrix}$

zukommt, und dass dasselbe mit der aus Kaliumalkoholat und Kohlenoxysulfid entstehenden Verbindung identisch ist. Den herrschenden Ansichten entsprechend, hielt ich diesen Process für doppelten Austausch und stellte folgende Gleichung dafür auf:



wobei ich eine Umlagerung des entstehenden Kalisalzes in die Ver-

¹⁾ Mers und Mühlhäuser, Zeitschrift f. Chemie 1868, 72.

²⁾ Grucareric u. Mers, diese Berichte VI, 1842.

³⁾ Journ. f. pr. Ch. 8, 114.

⁴⁾ Ann. chem. Pharm. 76, 128.

⁵⁾ Journ. f. pr. Chem. (2) 8, 444.

bindung $\text{CO} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SK} \end{matrix}$ annahm und diese Veränderung einer stärkeren

Affinität des Schwefels zum Kallium zuschrieb.

Bei der oben bezeichneten Untersuchung über die gemischten Aether der Disulfokohlensäure ergab sich jedoch, dass sowohl der

Aethylmethyläther $\text{CS} \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, als auch der Dimethyläther

$\text{CS} \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{SCH}_3 \end{matrix}$ bei Behandlung mit Kaliumäthylat stets das Aethyl-

salz $\text{CO} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SK} \end{matrix}$ und umgekehrt die beiden Aethyläther $\text{CS} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SCH}_3 \end{matrix}$

und $\text{CS} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ mit Kaliummethylat stets das Methylsalz $\text{CO} \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{SK} \end{matrix}$

als Endprodukt gaben.

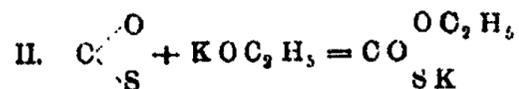
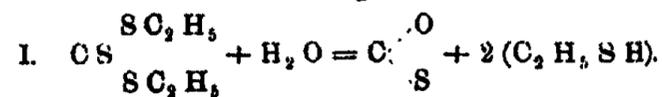
Es tritt demnach das ganze Molekül des Alkoholates in die neue Verbindung ein, während die vorstehende Reaction nur Austausch der Mercaptangruppe (SC_2H_5) gegen (OK) erwarten liess. Nachdem ich verschiedene vergebliche Versuche gemacht hatte, diese scheinbare Anomalie zu erklären, ist es mir endlich gelungen, den Schlüssel des Räthsels zu finden.

Zieht man die Einwirkung des Kaliumalkoholates auf den völlig geschwefelten Kohlensäureäther $\text{CS} \begin{matrix} \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ ¹⁾ in den Kreis der Be-

trachtung, so sieht man, dass dabei ebenfalls das Salz $\text{CO} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{SK} \end{matrix}$

resultirt, es werden jedoch bei diesem Prozess beide Mercaptangruppen herausgenommen und wieder tritt das ganze Molekül KOC_2H_5 ein.

Die Reaction verläuft demzufolge in 2 Phasen:



¹⁾ Journ. f. pr. Chem. (2) 6, 450.

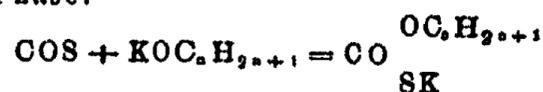
Es entsteht also als Zwischenprodukt das Anhydrid der Mono-sulfokohlensäure (Kohlenoxysulfid), welches sich mit dem Molekül des vorhandenen Alkoholes durch directe Addition vereinigt. In genau gleicher Weise verläuft nun auch die Einwirkung der Alkoholate auf den Xanthogenäther und fällt hiermit die Schwierigkeit der Annahme einer Umlagerung des entstehenden Salzes fort, da dasselbe ja erst in zweiter Linie durch Addition von Kohlenoxysulfid zu dem Alkoholat also auf gewöhnlichem Wege entsteht.

Die Umlagerung der besprochenen Aether durch die Kaliumalkoholate sind demnach durch folgende Gleichungen wieder zu geben:

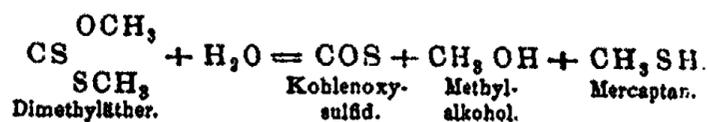
I. 1. Phase:



2. Phase:



II. 1. Phase:



2. Phase:

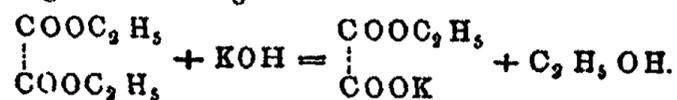


Bei den gemischten Aethern ist selbstverständlich derselbe Vorgang anzunehmen und ist nun klar, warum das resultirende Salz stets diejenige Aethergruppe enthält, welche am Kalium gebunden war.

In neuester Zeit habe ich noch ein anderes Faktum aufgefunden, welches zeigt, dass die besagte Reaction sich wahrscheinlich auf die Aether sämtlicher zweibasischer Säuren erstreckt.

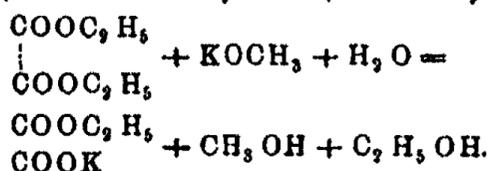
Wie bekannt, gaben sowohl der Kohlensäureäther, als auch der Oxaläther entsprechende Aethersalze. Das ätherkohlensaure Kalium ist aber so zersetzlich, dass es sich zu der Untersuchung nicht wohl eignen würde, ich habe mich in Folge dessen auf das Aethersalz der Oxalsäure beschränken müssen.

Die Bildung des ätheroxalsauren Salzes fasste man bis jetzt einfach in folgende Gleichung:



Man nahm an, es erfolge doppelter Austausch der Gruppe (OC, H₅) gegen (OK).

Nach dieser Ansicht musste bei Behandlung des Aethers mit Kaliummethylat der Versuch unverändert verlaufen; höchstens mit dem Unterschiede, dass neben Aethylalkohol, auch Methylalkohol auftritt.



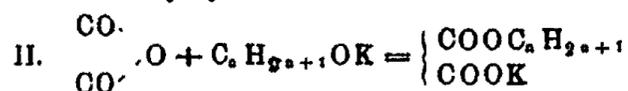
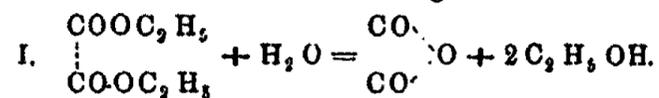
Führt man den Versuch aus, versetzt man den Oxalsäureäther in methylalkoholischer Lösung mit Kaliummethylat, so erhält man ein Salz, welches im Aeusseren vom äthyloxalsauren Kalium kaum zu unterscheiden ist (die Krystalle sind etwas feinblättriger), dessen Analyse aber unzweifelhaft zu der Formel des methyloxalsauren Salzes führt.

I.	0.2491 Grm. Substanz gaben	0.1546 K ₂ SO ₄ = 27.8 pCt. K.
II.	0.2785 - - -	0.1730 K ₂ SO ₄ = 27.8 - K.
III.	0.2553 - - -	0.2405 CO ₂ = 25.72 - C.
	0.2553 - - -	0.0583 H ₂ O = 2.53 - H.

Die Formel $\left\{ \begin{array}{l} \text{COOCH}_3 \\ \text{COOK} \end{array} \right.$ verlangt 27.52 K, 25.33 C und 2.11 H.

(Das Aethylsalz fordert 30.7 C, 3.2 H und 25.05 K.)

Die Einwirkung der Kaliumalkoholate auf den Oxaläther verläuft demnach in demselben Sinne, wie bei den Aethern der Sulfokohlensäuren und wir müssen diese Reaction folgendermaassen ausdrücken:



Die angeführten Versuche beweisen somit zur Evidenz, dass bei den Zersetzungen mehrbasischer Aether mit Alkoholaten intermediäre Anhydridbildung auftritt, eine Thatsache, die sich vielleicht auch bei anderen Derivaten dieser Körperklasse wiederfinden wird. Ich glaube dieses um so eher aussprechen zu dürfen, da es mir gelungen ist, bei Derivaten der Imide ganz ähnliche Reactionen aufzufinden, worüber ich in nächster Zeit Mittheilung machen werde.

Basel, den 15. November 1875.

439. v. Gorup-Besanez: Weitere Beobachtungen über diastatische und peptonbildende Fermente im Pflanzenreiche

(Eingegangen am 18. Novbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Zur Zeit der ersten Mittheilung über diesen Gegenstand ¹⁾ abnte ich nicht, wie bald meine bis dahin ganz vereinzelt stehenden, und wie es scheint, mit Misstrauen aufgenommenen Beobachtungen, in den merkwürdigen, wie damals noch unbekanntem Mittheilungen von Hooker und Ch. Darwin über fleischfressende Pflanzen, indirecte Bestätigung finden sollten, und kaum mochte Ch. Darwin vermuthet haben, dass ihm während des Niederschreibens des Satzes ²⁾: es möge sich bei der schon von J. Sachs nachgewiesenen Lösung und chemischen Metamorphose der Stärke und der Eiweißkörper in den Pflanzen durch Vermittelung von aus dem Keime in das Endosperm übergehenden Stoffen, um Fermentwirkungen handeln, — für die Richtigkeit dieser Voraussetzung, bereits ein directer Beweis zugehen würde.

Beschränkte sich dieser directe Beweis damals aber auf nur eine Pflanzenspecies, so bin ich heute in der Lage, nicht nur meine früheren Angaben nach wiederholter Prüfung in allen Punkten aufrecht zu erhalten, sondern das Vorkommen gleichzeitig diastatisch und peptonbildend wirkender Fermente als ein im Pflanzenreiche keineswegs vereinzelt zu bezeichnen. Ich habe nämlich derartige Fermente ausser den Wickensamen bisher nachgewiesen in den Samen von *Cannabis sativa*, von *Linum usitatissimum* und in der gekeimten Gerste und zwar im sogenannten gelben Darmmalz. Ungekeimte Gerste gab ein negatives Resultat, was angesichts der längst gekannten Thatsache, dass die sogenannte Diastase, das diastatische Ferment *κατ' ἔξοχην* sich erst während des Keimens der Gerste entwickelt, von vorneherein nicht anders zu erwarten war und nur insofern nicht ohne Interesse ist, als daraus die gleichzeitige Bildung des diastatischen und des peptonbildenden Fermentes gefolgert werden muss. Die Frage, ob die Diastase von Payen und Persoz, nach der von ihnen angegebenen Methode dargestellt, auf Eiweißkörper peptonisirend wirkt, bleibt dadurch vorläufig unberührt, da die von mir aus Darmmalz erhaltenen Fermente nach einer wesentlich abweichenden Methode gewonnen wurden; doch dürfte die Angabe: die Diastase wirke nicht auf Eiweiß und ähnliche Stoffe, kaum als Gegenbeweis angesehen werden. Jedenfalls wäre diese Angabe mittelst der uns jetzt zu Gebote stehenden Methoden zu prüfen, was zu thun ich mir vorbehalte. Zur Isolirung der Fermente wurde stets die in meiner ersten Mittheilung beschriebene Hüfner'sche Methode be-

¹⁾ Diese Ber. VII, S. 1478.

²⁾ Ch. Darwin, *Insectivorous plants* London 1875, p. 862.

nutzt, und ist es mir gelungen, durch wiederholte Fällung der Glycerinlösungen mittelst ätherhaltigen Alkohols, das Wickenferment schnee- weiss und pulverisierbar zu erhalten. So dargestellt, färbte es sich auch nach monatelangem Stehen in verschlossenen Gefässen nicht im Geringsten, und blieb auch nach mehreren Wochen wirksam. Durch alle Reinigungsversuche gelang es nicht, den Körper aschenfrei zu erhalten. In einem quantitativen Versuche erhielt ich 7.76 pCt. Asche, und wurde dieser Aschengehalt durch wiederholtes Lösen und Ausfüllen nicht wesentlich herabgedrückt. Eine Stickstoffbestimmung gab nach Abzug der Asche nur 4.3 pCt. Stickstoff, demnach viel weniger, als Hüfner in dem Pankreasferment gefunden hatte¹⁾. Bemerkenswerth erscheint der bei allen bis nun überhaupt studirten Fermenten wiederkehrende hohe Aschengehalt, der den Gedanken nahe legt, es möge derselbe nicht blos bei der Hefe ein wesentlicher sein. Ich glaube übrigens, dass bei Körpern, wie es die in Frage stehenden sind, Elementaranalysen über ihre Natur wenig Aufschluss geben können, denn einerseits ist ihre chemische Individualität zu fraglich, und anderseits wird dadurch ihre Wirkung, wie die Dinge gegenwärtig liegen, nicht im Mindesten verständlicher.

Nachdem ich mich durch zahlreiche, auch nach meiner ersten Mittheilung noch fortgesetzte Versuche von der energisch diastatischen und peptonbildenden Wirkung des Wickenfermentes zur Genüge überzeugt hatte, wobei aber zum Nachweise der peptonisirenden Wirkung stets nach der Gruenhagen'schen Methode präparirtes Fibrin aus Ochsen- und Schweineblut zur Verwendung kam, hielt ich es nicht für überflüssig zu versuchen, ob das Wickenferment auch geronnenes Albumin unter Mitwirkung höchst verdünnter Salzsäure in Lösung zu bringen und in Peptone zu verwandeln vermöge. Um dies zu ermitteln, wurde ein Würfelchen geronnenen Eiweisses (von einem hart gekochten Hühner) in einer Proberöhre mit etwas Salzsäure von 0.2 pCt. Säuregehalt und einigen Tropfen der wässrigen Fermentlösung versetzt bei gewöhnlicher Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach 24stündiger, noch deutlicher aber nach 48stündiger Einwirkung zeigten sich die Kanten des Eiweisswürfelchens durchscheinend und angegriffen, und gab das Filtrat sämmtliche Peptonreactionen in grosser Schärfe. Doch war, was bei der grösseren Resistenzfähigkeit des geronnenen Eiweisses nicht Wunder nehmen kann, die Wirkung des Fermentes hier eine weit schwächere, wie bei Anwendung von zur Gallerte gequollenem Fibrin.

Was den Nachweis der Peptone anbelangt, so habe ich, durch meine Collegen, die HH. Rosenthal und Leube, seither darauf

¹⁾ Journal f. pract. Ch. N. F. Bd. V, S. 881.

aufmerksam gemacht, in der sogenannten Biuretreaction die empfindlichste und sicherste positive Reaction auf Peptone erkannt, deren sonstige Merkmale bekanntlich mehr negativer Natur sind. Peptonlösungen färben sich mit etwas Kali- oder Natronlauge und ein oder zwei Tropfen einer höchst verdünnten Kupfersulfatlösung versetzt deutlich und rein blassrosa, während Lösungen, welche noch unveränderte Eiweisskörper enthalten, dadurch, wie ich mich überzeugte, violett, und wenn sie ausschliesslich nur solche enthalten, rein blau gefärbt werden. Soll übrigens die Reaction gelingen, so muss die Kupfersulfatlösung so sehr verdünnt sein, dass ihre Färbung erst wahrnehmbar wird, wenn man sie in einer Proberöhre von oben herab betrachtet. Auch ist jeder Ueberschuss derselben auf das Sorgfältigste zu vermeiden. Von der Sicherheit dieser Reaction habe ich mich vielfach überzeugt und namentlich auch gefunden, dass, wenn Lösungen gleichzeitig Peptone und unveränderte Eiweisskörper enthalten und man die letzteren, sei es durch Kochen, Abdampfen, oder durch Neutralisation der sauren Lösungen entfernt, die Filtrate die Biuretreaction in vollkommener Reinheit geben.

Bei allen von mir angestellten Beobachtungen wurde stets ein Controlversuch mit Fibrin und Salzsäure von der angegebenen Verdünnung allein gemacht. Stets ging auch hier ein Theil des Fibrins in Lösung, allein die filtrirte Lösung gab mit Ammoniak höchst vorsichtig neutralisirt, das sogenannte Neutralisationspräcipitat (Syntonin, Parapepton Meissner's) wurde durch Blutlaugensalz gefällt, und gab mit verdünnter Kupfersulfatlösung und Kali- oder Natronlauge niemals eine rosaroth, sondern stets rein blaue Färbung. Andererseits beobachtete ich auch bei den Versuchen mit Fermentlösung, dass die Filtrate, neutralisirt, zuweilen ein geringes Neutralisationspräcipitat gaben und durch Blutlaugensalz noch getrübt wurden. Bei dem weitaus am kräftigsten wirkenden Wickenfermente waren jedoch in den meisten Fällen unveränderte Eiweisskörper in den Lösungen nicht mehr nachweisbar, d. h. man erhielt Filtrate, welche beim Kochen völlig klar blieben, weder durch Mineralsäuren, noch durch Blutlaugensalz, noch endlich durch Eisenchlorid und Kupfersulfat mehr gefällt wurden, dagegen die Biuretreaction ganz rein gaben. In einem Falle blieb die Lösung, welche durch Blutlaugensalz noch getrübt wurde, und mit Kupfersulfat und Natronlauge eine Färbung annahm, deren Rosa eine starke Beimischung von Violett hatte, beim Kochen völlig klar; als sie jedoch in einem Porzellanschälchen im Wasserbade verdunstet wurde, schieden sich schon während des Abdampfens caseinähnliche Häutchen ab, und es löste sich der Rückstand nur theilweise in Wasser. Diese Lösung gab aber nun die Biuretreaction in vollkommener Schärfe und Reinheit. Längst bekannt ist es, dass auch bei der Pepsinverdauung durchaus nicht immer

alle Eiweisskörper in Peptone verwandelt werden, sondern theilweise noch als solche in Lösung gehen (Brücke).

Da in neuester Zeit die Ansicht ausgesprochen wurde¹⁾, das Pankreaspepton sei nichts weiter als ein Gemenge von Leucin, Tyrosin und noch zwei anderen Zersetzungsprodukten der Eiweisskörper, und mich selbst das Auftreten des Leucins neben Asparagin in den Wickensamen²⁾ auf den Gedanken einer Fermentwirkung gebracht hatte, so liess ich auf eine grössere Menge aufgequollenen Fibrins (etwa 300 Grm.) Wickensamenferment und die mehrfach erwähnte höchst verdünnte Salzsäure einwirken. Nach mehrtägiger Einwirkung wurde das Filtrat mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat vom Bleiessigniederschlag durch Schwefelwasserstoff entbleit, und die so erhaltene Lösung der Peptone im Wasserbade vorsichtig bis zur Consistenz eines dünnen Syrups verdunstet. Dieser klare, gelblich gefärbte Syrup zeigte jedoch auch nach monatelangem Stehen nicht die geringste Neigung, Krystalle abzuscheiden. Durch Alkohol wurde er nur in grossem Ueberschusse gefällt, und es setzte sich der anfänglich weisse, sehr fein vertheilte Niederschlag in Gestalt eines ölig-flüssigen Absatzes zu Boden. Es konnte weder Leucin und Tyrosin, noch Asparagin nachgewiesen werden, und ebenso wenig liess sich im Bleiessigniederschlag Asparaginsäure auffinden. Die Lösung zeigte im Uebrigen alle Reactionen der Peptone, namentlich auch die Biuretreaction.

Die Versuche mit Hanf- und Leinsamen wurden von Hrn. Hermann Will, der mich schon bei meinen früheren Beobachtungen unterstützt hatte, unter meiner Leitung ausgeführt. Hanf- und Leinsamen der letzten Ernte (1874) wurden bei Beginn des Sommers in Arbeit genommen und daraus nach dem bei den Wickensamen benutzten Verfahren durch Fällung der Glycerinauszüge mit ätherhaltigem Alkohol Niederschläge erhalten, die in wässriger, so wie in glyceriniger Lösung diastatisch und peptonbildend wirkten. Schon nach etwa einstündiger Einwirkung einiger Tropfen dieser Lösungen auf dünnen Stärkekleister bei mittlerer Zimmertemperatur konnte durch Fehling'sche Flüssigkeit ebensowohl, wie durch die Gährungsprobe mit wohlausgewaschener Bierhefe Traubenzucker nachgewiesen werden, während gleichzeitig angestellte Controlversuche mit Stärkekleister allein, und solchem, dem einige Tropfen Glycerin zugesetzt waren, stets negative Resultate lieferten. Die peptonisirende Wirkung der aus Hanf- und Leinsamen erhaltenen Fermente wurde in zwei Versuchsreihen ebenfalls festgestellt. Nach 2- bis 3stündiger Einwirkung einer wässrigen Fermentlösung auf durch Salzsäure von 0.2 pCt. zur Gallerte gequollenes Fibrin war ein Theil des letzteren verflüssigt,

¹⁾ Huppert, diese Ber. VI, S. 1279.

²⁾ Diese Ber. VII, S. 146. 569.

die Filtrate gaben mit höchst verdünnter Kupfersulfatlösung und Natronlauge rein rosaroth Färbung, blieben beim Kochen klar, gaben durch Mineralsäuren und durch Ferrocyankalium keine Fällung, wurden aber durch Gerbsäure, Quecksilberchlorid, Phosphorwolframsäure und Jodquecksilberkalium gefällt. Ein Controlversuch mit Salzsäure allein gab wie immer ein negatives Resultat.

Zu den Versuchen mit gekeimter Gerste wurde gelbes Darmmalz und Luftmalz verwendet. Die Glycerinauszüge beider gaben mit ätherhaltigem Alkohol flockige Niederschläge, deren Lösungen kräftige diastatische Wirkungen äusserten; unzweifelhaft peptonisirend wirkte aber sonderbarer Weise nur die von dem Darmmalze stammende Lösung, während jene aus Luftmalz aufgequollenes Fibrin so ungewein schwache Wirkung äusserte, dass ich die erlangten Resultate als positiv zu bezeichnen, Anstand nehme. Ueber den Grund dieses abweichenden Verhaltens vermag ich augenblicklich nichts auszusagen. Weitere Versuche werden vielleicht darüber Aufschluss geben.

Versuche mit Lupinensamen gaben durchaus negative Resultate, desgleichen solche mit *Secale cornutum*. Hr. Hermann Will ist gegenwärtig damit beschäftigt, Bohnen und Mandeln auf Fermente zu prüfen.

Erlangen, November 1875.

440. A. Kundt und E. Warburg: Erwiderung auf die Notiz des Hrn. Naumann in Heft 14, S. 1063.

(Eingegangen am 18. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Zu der citirten Notiz des Hrn. A. Naumann haben wir folgendes zu bemerken.

Hr. Naumann hat 1867¹⁾ eine empirische Regel aufgestellt, nach welcher das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen eines Gases $k = \frac{n + 5}{n + 3}$ sein soll, wo n die Zahl der Atome im Molekül bedeutet.

Durch eine solche, aus experimentellen Daten hergeleitete Regel kann, wie uns scheint, nie der Grund eines Widerspruches zwischen der Erfahrung und einer mechanischen Theorie, wie sie Boltzmann²⁾ gegeben hat, nachgewiesen werden. Dazu wäre erforderlich entweder die Boltzmann's Theorie zu Grunde liegenden Hypothesen durch andere zu ersetzen oder in den Rechnungen desselben einen Fehler

¹⁾ Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 142, pag. 272.

²⁾ Berichte der Wiener Akad. 1871, Bd. 68, pag. 397—418.

nachzuweisen. Da Beides bisher nicht geschehen ist, so haben wir nach dem Vorgange Boltzman's¹⁾ und Maxwell's²⁾ behauptet und behaupten noch, dass hier ein ungelöster Widerspruch mit der Erfahrung vorliege.

Aus Hrn. Naumann's Regel ergibt sich allerdings für H, O, N der Werth von k übereinstimmend mit der Erfahrung. Da indessen seine Regel aus den Regnault'schen Werthen der specifischen Wärme bei constantem Druck c' , für H, O, N abgeleitet³⁾ ist und man seit langer Zeit weiss, dass für diese Gase der aus c' nach der mechanischen Wärmetheorie berechnete Werth von k dem experimentell (aus der Schallgeschwindigkeit oder nach der Methode von Clemens und Desormes) bestimmten gleich kommt, so kann die erwähnte Uebereinstimmung nicht als Stütze jener Regel betrachtet werden. Die Anwendung derselben auf andere Gase ist willkürlich und liefert keine mit der Erfahrung hinreichend genau übereinstimmende Werthe.

Wenn nun aber Hr. Naumann bemerkt, dass unser Versuchswerth für Hg mit seiner Regel in vollkommenster Uebereinstimmung sei, so ist dies nicht richtig, da dieselbe für $n = 1$ den Werth $k = 1.5$ liefert. Hr. Naumann selbst erklärt ihre Anwendbarkeit auf einatomige Gase für zweifelhaft; er wirft die Frage auf⁴⁾, ob für letztere nicht vielleicht der kleinstmögliche Werth der specifischen Wärme bei constantem Druck c , das heisst also der grösstmögliche Werth von k statt habe. Jener grösstmögliche Werth von k ist aber direct durch die Gleichung von Clausius

$$\frac{\text{Totale Energie}}{\text{Energie der fortschreitenden Bewegung}} = \frac{H}{K} = \frac{3}{2} \frac{1}{k-1}$$

gegeben, nach welcher k seinen grössten und c den kleinsten Werth erhält, wenn $\frac{H}{K}$ so klein wie möglich, nämlich $= 1$ wird.

Es scheint allerdings, dass Hr. Naumann den Minimalwerth von c aus der Clausius'schen Gleichung zuerst numerisch ausgerechnet hat, während andere⁵⁾ vor ihm sich mit der Angabe begnügten, dass c für Luft grösser sei, als es wäre, wenn die Luftmoleküle materielle Punkte, also $\frac{H}{K} = 1$ wäre.

Wir gestehen Hrn. Naumann auch zu, dass er zuerst die Frage aufgeworfen hat, ob für Queckailber vielleicht $\frac{H}{K} = 1$ sei? Aber die Antwort auf diese Frage konnte unseres Erachtens vor dem entschei-

¹⁾ L. c. pag. 418.

²⁾ Journal Chem. Society. Vol. XIII, pag. 504. (Juni 1875).

³⁾ L. c. pag. 269.

⁴⁾ L. c. pag. 282.

⁵⁾ Maxwell. Phil. Mag. 1860. Bd. XIX, pag. 20.

denden Experiment nicht einmal gemuthmaast werden. Wäre sie a priori zu bejahen gewesen, so würde der von uns experimentell gefundene Werth als eine Consequenz der obigen 1857 von Clausius theoretisch entwickelten Gleichung zu betrachten sein, während Hrn. Naumann's Regel auf diesen Fall gar nicht passt.

441. V. Wartha: Bemerkungen zu C. Neubauer's Abhandlung: „Ueber die Erkennung mit Traubenzucker gallsirter Weine“¹⁾.

(Eingegangen am 22. November.)

Hr. Neubauer hebt in der citirten Abhandlung zunächst hervor, dass sämtliche Traubensorten, die er seit 1868 in Händen gehabt hat, die Polarisationssebene des Lichtes ausnahmslos nach links drehen und man daher in der Beobachtung der optischen Drehung besonders bei Ausleseweinen ein Mittel besitzt, um nachzuweisen, ob dieselben mit Stärkezucker gallsirt worden waren oder nicht.

Abgesehen davon, dass Mitscherlich²⁾ bereits im Jahre 1842 nachwies, dass der im Traubensaft eenthaltene Zucker vollständig identisch ist mit dem aus Rohrzucker erhaltenen Invertzucker, und dass auch bereits 1856 Pohl³⁾ das Polarisationsinstrument, gestützt auf Mitscherlich's Beobachtung, zur Eruirung des Zuckergehaltes im Moste empfahl und irrhümlich auch bei gährender Weinmaische angewendete, scheint Hrn. Neubauer meine Abhandlung: „Ueber den Zuckergehalt vergohrener Weine und über die optische Bestimmungsmethode desselben“ unbekannt geblieben zu sein, trotzdem dieselbe in dem Journal f. pract. Chemie Bd. 7 S. 350 erschien, also in einem Journal, in welchem auch Hr. Neubauer seine Arbeiten zu veröffentlichen pflegt.

Da ferner Hr. Neubauer am Schlusse seiner erwähnten Notiz bemerkt, es würde ihm lieb sein, wenn auch von andrer Seite Untersuchungen in angegebener Weise angestellt würden, so glaube ich Hrn. Neubauer Dank schuldig zu sein, dass er vollinhaltlich bestätigt, was ich im Jahre 1873 wörtlich in meiner Arbeit sagte: „Polarisirt ein Wein links, so ist es wahrscheinlich, dass kein gallsirter Wein vorliegt (obwohl, wie oben erwähnt, Rohrzucker ebenfalls durch Invertirung links polarisirt, nur wird derselbe, des hohen Preises wegen, selten zum Gallsiren verwendet); rechts polarisirende Weine

¹⁾ Diese Ber. VIII, 1285.

²⁾ Berichte über die zur Bekanntmachung geeigneten Verhandlungen der Kgl. preussischen Akademie d. Wissensch. aus dem Jahre 1842.

³⁾ Sitzungsber. der math.-naturw. Classe der Kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien Bd. 21, S. 518.

sind natürlich unbedingt verdächtig, denn diese Eigenschaft kann nur durch noch vorhandenen Stärkezucker oder dem beigemischt gewesenes Dextrin herrühren⁴.

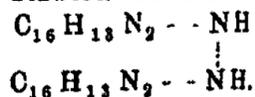
Hr. Neubauer bemerkt auch, er hätte Weine untersucht, die mit 15—80 Mk. pr. Flasche bezahlt wurden, und glaubt, dass, wenn ein solcher Auslesewein links polarisire, derselbe nicht verfälscht sein könne, vergisst aber den Umstand, den ich hervorgehoben, dass dabei nicht ausgeschlossen ist, dass dem theuern Weine durch Hefe invertirter Rohrzucker beigemischt sein kann.

Budapest, techn. Laboratorium des k. ung. Polytechnikums.

442. M. Nencki: Ueber die Dampfdichte des Indols.

(Eingegangen am 22. November.)

Die Resultate der in diesen Berichten beschriebenen Untersuchungen über das Indol¹⁾ haben mich zu der Annahme geführt, dass die Molekularformel des Indols $C_{16}H_{14}N_2$ ist. Der rothe, durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Indol entstehende Farbstoff wäre den Analysen zufolge das salpetersaure Salz des Nitrosoindols = $C_{16}H_{13}(NO)N_2NO_3H$ und der aus ihm durch Reduction mittelst alkoholischen Schwefelammoniums entstehende Körper, das Hydroazoindol =

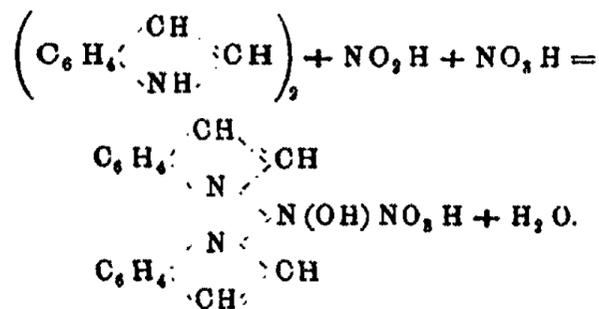


Da die Feststellung des Molekulargewichtes des Indols für das Verständniss der Constitution der ganzen Indigogruppe von Wichtigkeit ist, so habe ich versucht, durch die Dampfdichtebestimmung des Indols die Frage endgültig zu entscheiden. Zu dem Zwecke wurden grössere Quantitäten Indol aus Eiweiss nach dem von mir angegebenen Verfahren dargestellt und zunächst ein Theil davon in einem Kölbchen auf dem Quecksilberbade bis zum Sieden erhitzt. Das Indol siedete einige Zeit constant bei 245—246° C. Es bräunte sich jedoch hernach sehr stark und war, wie schon Baeyer bemerkte, nicht ohne Zersetzung überzudestilliren. An eine Dampfdichtebestimmung nach der Dumas'schen Methode war demnach nicht zu denken. Dagegen war es noch immer wahrscheinlich, dass in dem Vacuum des Hofmann'schen Apparates bei entsprechend hoher Temperatur das Indol sich ohne Zersetzung vergasen würde. Nachdem der Versuch zeigte, dass die Temperatur des Anilindampfes zu niedrig war, wurde das siedende Naphtalin als Bad gewählt. Bei dieser Tempera-

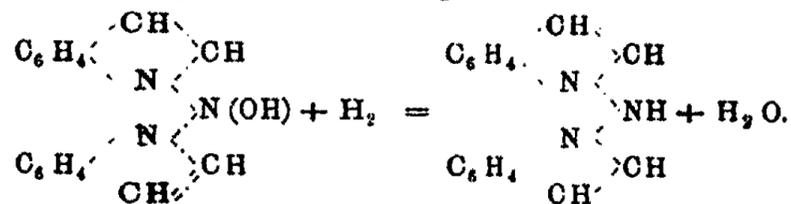
¹⁾ Diese Berichte VIII, 722.

tur, 218° C., vergaste das Indol vollständig und ohne Zersetzung. Nach Beendigung des Versuches wurde das im Messrohr krystallinisch erstarrte Indol mit Aether ausgezogen, der Aether auf einem Uhrglase verdunstet und der Schmelzpunkt der zur Dampfdichtebestimmung verwendeten Probe bestimmt. Die Proben schmolzen im Capillarröhrchen stets bei 52° C., bei welcher Temperatur auch das reine Indol schmilzt. In drei Bestimmungen, die ich zum Theil unter Beihilfe des Hrn. Grabowski ausgeführt habe, wurde die Dampfdichte des Indols auf Luft bezogen = 4.40, 4.62 und 4.33 gefunden. Es ergibt sich hieraus das Molekulargewicht des Indols = C_8H_7N , nach welcher Formel die berechnete Dampfdichte = 4.05 ist.

Dieses Resultat widerspricht meiner ursprünglichen Annahme und es geht hieraus hervor, dass auch die von mir analysirten Derivate des Indols in keiner so einfachen Beziehung zu ihm stehen. Um die analytischen Resultate mit der einfachen Formel des Indols in Einklang zu bringen, kann man annehmen, dass die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Indol etwa nach folgendem Schema erfolge:



Die Reduction aber des Farbstoffes durch alkoholisches Schwefelammonium erfolge nach der Gleichung:



Die Formel $C_{16}H_{13}N_3$ des Reductionsproductes unterscheidet sich von der ursprünglich von mir aus den Analysen abgeleiteten Formel: $C_{16}H_{14}N_3$ nur durch ein Minus von einem H, oder in Procenten

für $C_{16}H_{13}N_3$ berechnet:		für $C_{16}H_{14}N_3$ berechnet:	
C	77.73 pCt.	C	77.42 pCt.
H	5.26 -	H	5.64 -
N	17.01 -	N	16.93 -

Ich habe diese Substanz noch einmal dargestellt und analysirt. Die erhaltenen Zahlen stimmen gut mit den früheren Analysen überein, lassen jedoch bei dem geringen Unterschiede in der procentischen Zusammensetzung die Annahme der einen oder der andern von den obigen Formeln unentschieden. So wurde gefunden:

C	77.68 pCt.	C	77.57 pCt.	C	77.24 pCt.
H	5.62 -	H	5.88 -	H	5.60 -
N	16.81 -				

Hoffentlich wird die fortgesetzte Untersuchung des Indols und seiner Derivate, namentlich aber des durch Einwirkung von Alkalien oder Säuren auf das Reductionsprodukt entstehenden Farbstoffes die richtige Zusammensetzung und die Beziehung dieser Substanzen zum Indol aufklären können.

Bern, im November 1875.

443. Gustav Jacobsen: Ueber Phenylphosphorsäuren und Chloride derselben.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)
(Eingegangen am 22. November.)

Veranlasst durch Hrn. Professor A. Michaelis habe ich zur weiteren Ausführung seiner Untersuchungen über aromatische Phosphorverbindungen es unternommen, zunächst die Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Phenol einem eingehenderen Studium zu unterziehen. Es sind bereits früher in dieser Richtung Untersuchungen angestellt worden, die ich hier in aller Kürze anführen will; dieselben sind indess in mancher Beziehung lückenhaft und werden durch folgende Beiträge im Allgemeinen wesentlich vervollständigt werden.

Zu allererst wurde das Endprodukt der Einwirkung von Phenol und POCl_3 auf einander, der neutrale Phosphorsäurephenyläther, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$, von Williamson und Scrugham¹⁾ bei der Darstellung des Monochlorbenzols aus Phenol und Phosphorpentachlorid beobachtet. Derselbe ist später von L. Glatz constatirt und etwas näher charakterisirt worden²⁾. Die Chloride, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ und $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$, aber, denen man auf dem Wege zu jenem Aether bei der Darstellung desselben aus Phosphoroxchlorid und Phenol begegnen muss, wurden von Glatz durch die Behandlung einestheils des Chlorbenzols, andertheils des Aethers mit Natronlauge zerstört und übersehen. Ohne Zweifel bestand das (Ann. loc. cit. pag. 183)

¹⁾ Ann. Ch. u. Ph. XCII, 816.

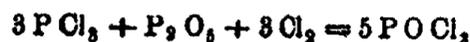
²⁾ Ann. Ch. u. Ph. CXIII, 192 und Ztschr. f. Ch. 1867, 595.

angeführte, zwischen 215 und 250° aufgefangene Destillat zu einem beträchtlichen Theile aus dem Chloride der Monophenylphosphorsäure. Von dem neutralen Phosphorsäurephenyläther gelangte Glutz durch die Einwirkung starker Basen zu der Diphenylphosphorsäure. Diese letztere wurde ebenfalls von O. Rembold beobachtet¹⁾. Er vermochte indess keinen geeigneten Weg ausfindig zu machen, um sie aus dem Gemische mit der Monophenylphosphorsäure, das er durch die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Phenol erhalten hatte, rein abzusondern. Etwas mehr erfahren wir durch Rembold (loc. cit.) über die Monophenylphosphorsäure, die er mittelst des Kupfersalzes in reinem Zustande erhielt. Neuerdings hat F. Schwarze²⁾ über Phenyläther geschwefelter Phosphorsäuren gearbeitet; doch berücksichtigen seine Untersuchungen nur die neutralen Aether, während die einschlagenden Aethersäuren und deren Chloride durch die Reinigung jener mit Natronlauge beseitigt wurden. Es wird sich in der Folge wohl Gelegenheit bieten, auch auf diese geschwefelten Produkte näher einzugehen.

Im Folgenden theile ich die von mir gewonnenen Resultate, soweit sie bis jetzt mit Sicherheit haben festgestellt werden können, mit.

Bei der Beschaffung der nöthigen Mengen Phosphoroxchlorids schlug ich um die unangenehme Darstellung des Phosphorpentachlorids zu umgehen, ein Verfahren ein, das sich als höchst bequem, Zeit ersparend und ergiebig herausgestellt hat.

In dem nach der Gleichung:



erforderlichen Verhältnisse mengte ich in einer geräumigen Retorte Phosphorchlorür und käufliches Phosphorsäureanhydrid (von letzterem wegen seines Gehaltes an Metaphosphorsäure einen guten Ueberschuss abwägend). Auf das breiartige Gemenge leitete ich, nachdem ich die Retorte mit Rückflusskühler versehen hatte, einen starken Chlorstrom. Es trat sofort so starke Erwärmung ein, dass das sich bildende Pentachlorid augenblicklich mit dem Anhydrid umgesetzt wurde. Nach kurzer Zeit war der ganze Inhalt der Retorte flüssig. Zur Vollendung der Reaction musste wegen der durch das gebildete Oxychlorid bewirkten Verdünnung öfters umgeschüttelt und erhitzt werden. Als von weiterer Aufnahme des Chlors nichts mehr zu bemerken war, destillirte ich ab. Aus 400 gr. PCl_3 und 180 gr. $\text{P}_2 \text{O}_5$ erhielt ich auf diese Weise nach 3stündiger Arbeit 700 gr. P O Cl_2 .

¹⁾ Ztschr. f. Ch. 1866, 651.

²⁾ Journ. f. pr. Ch. 1874, 322.

1. Monophenylphosphorsäurechlorid.
 $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$.

Zur Darstellung desselben mischte ich abgewogene Mengen (1 Mol. auf 1 Mol.) Phenol und Phosphoroxychlorid der Art, dass ich ersteres, um POCl_3 stets im Ueberschuss zu behalten, in kleinen Portionen unter beständigem Umschütteln in letzteres eintrug. Das Phenol löste sich in der Kälte ohne Reaction auf. Beim Erhitzen der Flüssigkeit am Rückflusskühler entwich reichlich Salzsäure. Als nach mehrstündigem Erhitzen die Gasentwicklung aufgehört hatte, schritt ich zur Destillation der etwas gelb gefärbten Flüssigkeit. Zunächst ging eine ziemliche Menge unverbrauchten Phosphoroxychlorids, dann wenig Phenol über. Die zwischen 200 und 300° destillirende Flüssigkeit fing ich besonders auf und unterwarf sie der fractionirten Destillation. So gelangte ich endlich zu einem einheitlichen Produkt, das zwischen 241 und 243° (uncorr.) siedet und sich nach den damit vorgenommenen Analysen als das Chlorid, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ herausstellte:

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
Cl	33.65	33.14	33.39	33.64
P	14.69	15.18	15.01	

Dieses Chlorid ist ein schweres, stark lichtbrechendes, nicht unangenehm riechendes Liquidum, das sich an feuchter Luft leicht zur entsprechenden Säure umsetzt.

2. Monophenylphosphorsäure.
 $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OH})_2$.

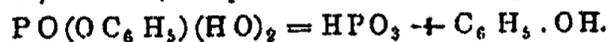
Um aus dem Chlorid diese Säure zu erhalten, liess ich es allmählich in mässig erwärmtes Wasser eintropfen. Es zersetzte sich hierbei fast so lebhaft wie das Phosphoroxychlorid. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade trat, wohl durch den Einfluss der bei der Umsetzung freigewordenen Salzsäure, partielle Zersetzung in Phenol und Phosphorsäure ein.

Die zwischen Fliesspapier abgepresste und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Säure schmilzt bei 97—98° (uncorr.). Sie bildet, langsam krystallisirt, schöne, derbe, etwas röthlich scheinende Nadeln, ist zerfliesslich in Wasser und Alkohol.

Ihre Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
P	17.81	17.88

Bei einem Versuche sie zu destilliren, zersetzte sie sich in Phenol und Metaphosphorsäure, entsprechend der Gleichung:

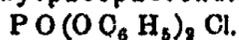


Wir finden in dieser Spaltung eine völlige Analogie mit der

Phosphenylsäure, welche, an sich um 1 Sauerstoffatom ärmer, in Benzol und Metaphosphorsäure zerfällt¹⁾).

Von den Salzen der Monophenylphosphorsäure habe ich bis jetzt nur ein Bariumsalz in schönen, wasserklaren Säulen krystallisiert erhalten. Es ist sehr löslich in Wasser.

3. Diphenylphosphorsäurechlorid.



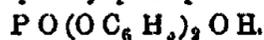
Wie oben bemerkt, gingen bei der ersten Destillation bedeutende Mengen unbenutzten Phosphoroxchlorids, dagegen nur wenig Phenol über. Es war demnach zu erwarten, dass durch Umsetzung mehrerer Mol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ mit 1 Mol. P O Cl_2 auch höhere Aether entstanden seien. Da für normalen Druck der Siedepunkt der rückständigen Flüssigkeit zu hoch lag, um mit dem Thermometer die fractionirte Destillation fortzusetzen, so destillirte ich fortan im luftverdünnten Raume. (Ich habe mich dabei der „Wasserstrahlpumpe“ von Arzberger und Zulkowsky²⁾ bedient, die für solche Zwecke sich ganz vorzüglich eignet). Bei 272^{mm} fing ich zunächst bei 330° auf, vereinigte dieses Destillat mit den bei Abscheidung des ersten Chlorides erhaltenen höher siedenden Portionen und fractionirte weiter. Zwischen 310 und 316° unter obigem Druck ging der grösste Theil über. Dieser dann für sich destillirt lieferte bei 314—316° (uncorr.) ein dickflüssiges, dem ersten Chlorid ähnlich riechendes Produkt, welches durch die Analyse als das Chlorid der Diphenylphosphorsäure constatirt wurde.

Die Formel $\text{P O (O C}_6\text{H}_5)_2 \text{Cl}$

Verlangt.		Gefunden.	
		I.	II.
Cl	13.22	12.69	13.39
P	11.54	11.76	

Dieses Chlorid zersetzt sich bei Weitem nicht so leicht mit Wasser wie das erstere. Selbst mit Alkalien in verdünnter Lösung geht die Zersetzung in der Kälte höchst langsam vor sich.

4. Diphenylphosphorsäure.



Von derselben habe ich einstweilen nur eine geringe Menge dargestellt und zwar so, dass ich das entsprechende Chlorid mit bedeutendem Ueberschusse von Wasser mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmte. Es war von der Umsetzung äusserlich nichts bemerkbar. Wie das Chlorid sich zu Anfang als Oel unter dem Wasser hielt, so bildete die Säure nach der Einwirkung eine gleiche Schicht. Zur Reinigung derselben führte ich sie in das Natriumsalz

¹⁾ Diese Ber. VII, 1070.

²⁾ Ann. Ch. u. Ph. CLXXVI. 827

über und schied sie mit Salzsäure daraus ab. Bei dieser Darstellung des Natriumsalzes krystallisirte dasselbe in schönen, klaren Nadeln. Es ist bis jetzt nicht gelungen, die Säure durch Kältemischung in den festen Zustand überzuführen. Vorläufig bildet sie ein farbloses, dickflüssiges Oel, das sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich ist.

Die höchst siedenden Rückstände, die selbst bei sehr vermindertem Druck über dem Bereiche des Thermometers siedeten, destillirte ich ohne Thermometer unter häufigem Wechsel der Vorlagen. Die Destillate wurden fast alle in der Kälte fest und erwiesen sich als der neutrale Phosphorsäurephenyläther, $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$; durch Schütteln mit Natronlauge reinigte ich denselben völlig. Er bildet feine, weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 45° (uncorr.) liegt, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Karlsruhe, 20. November 1875.

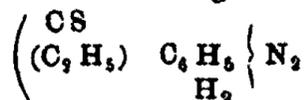
444. W. Weith: Ueber gemischte Sulfocarbamide.

(Vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Durch directe Verbindung primärer Amine RNH_2 mit Senfölen R'NCS entstehen bekanntlich disubstituirte Sulfocarbamide, in welchen verschiedene Radicale (R und R') enthalten sind. Nach den üblichen Vorstellungen über die Constitution dieser Verbindungen ist a priori zu erwarten, dass ein und derselbe Sulfocarbamid entsteht, ob RNH_2 und R'NCS oder R'NH_2 und RNC_2S zusammentreten. Die in dieser Beziehung vorliegenden Versuche stehen indessen nicht mit der erwähnten Erwartung im Einklang.

Gelegentlich der Vergleichung des aus Naphtylsenföl und Anilin erhaltenen Sulfocarbamids (Hall) mit dem aus Phenylsenföl und Naphtylamin (A. W. Hofmann) dargestellten lässt A. W. Hofmann die Frage unentschieden, ob die beiden Sulfocarbamide identisch oder nur isomer seien¹⁾.

In seiner klassischen Abhandlung „Ueber die dem Senföl entsprechenden Schwefelcyanwasserstoffäther“ erwähnt dagegen derselbe Forscher, dass auf den zwei verschiedenen Wegen dargestellte Aethylphenylsulfocarbamide nicht identisch seien: „Aethylphenylsulfocarbamid gebildet durch Behandlung des Aethylsenföls mit Anilin



¹⁾ Jahresber. 1868, S. 860.

Bei 145° schmelzende Krystalle, isomer mit einem durch Einwirkung des Aethylamins auf Phenylsenföl gebildeten Produkte, welches schon bei 97° schmilzt¹⁾.

Da eine solche Isomerie, auf Grundlage der heutigen Anschauungen, ohne Zuhilfenahme intramolecularer Umlagerungen nicht erklärt werden kann, habe ich zur weiteren Prüfung der Frage eine genaue Vergleichung der auf verschiedenen Wegen dargestellten Aethylphenylsulfoharnstoffe ausgeführt, welche die vollständige Identität der für isomer gehaltenen Verbindungen ergab.

Aethylphenylsulfoharnstoff aus Aethylamin und Phenylsenföl.

Das angewandte Phenylsenföl war aus Sulfo-carbanilid durch Salzsäure dargestellt, es kochte völlig constant bei 222°, das nöthige Aethylamin (von C. A. F. Kahibaum bezogen) war ebenfalls ganz rein. Das daraus durch Eindampfen mit Salzsäure und Platinchlorid dargestellte Doppelsalz enthielt 89.34 pCt. Platin (berech. 89.36 pCt.) Beim Zusammenbringen der beiden Verbindungen findet äusserst heftige Erhitzung statt, es wurde deshalb das Phenylsenföl allmählig zu etwas mehr als gleichem Molekül Aethylamin gebracht, welches in stark abgekühltem Aether gelöst war. Beim Verdunsten schossen grosse Krystalle an, deren Schwefelgehalt der für Aethylphenylsulfoharnstoff verlangte war. (Gef. 17.99 pCt., berech. 17.78 pCt.) Der Schmelzpunkt der Verbindung wurde bei 99—99.5° gefunden und durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht geändert. Krystallisationen aus wässrigem Alkohol, Benzol u. s. w. schmolzen bei genau derselben Temperatur.

Aethylphenylsulfoharnstoff aus Anilin und Aethylsenföl.

Reines, konstant siedendes Anilin wurde in ätherischer Lösung mit wenig mehr als einem Moleküle Aethylsenföl (Siedepunkt 184 bis 135°) versetzt. Die nach dem Verdunsten bleibende Krystallmasse wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Eine Schwefelbestimmung ergab den für Aethylphenylsulfoharnstoff verlangten Werth. (Gef. 17.95 pCt., berechnet 17.78 pCt.) Die nicht umkrystallisirte Masse schmolz bei 98°. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhob sich der Schmelzpunkt auf 99—95.5°. Weiteres Umkrystallisiren führte zu keiner Aenderung. Aus Benzol, wässrigem Weingeist u. s. w. krystallisirte Präparate schmolzen bei genau derselben Temperatur. Als zwei Präparate, das eine aus Aethylsenföl und Anilin, das andere aus Phenylsenföl und Aethylamin, an demselben Thermometer befestigt erhitzt wurden, schmolzen beide genau in demselben Momente bei 99.5°.

¹⁾ Diese Ber. I, S. 27.

Wie in Bezug auf den Schmelzpunkt verhalten sich die nach den beiden Methoden dargestellten Sulfoharnstoffe auch krystallinisch völlig übereinstimmend. Beide krystallisiren in verhältnissmässig einfachen Combinationen des klinorhombischen Systems. Nur in einem Falle, als eine Benzollösung des aus Aethylsenföl und Anilin gewonnenen Sulfoharnstoffs sehr langsam verdunstete, wurden flächenreichere Krystalle gewonnen, die sich durch ihre Grösse auszeichneten¹⁾ und auf den ersten Blick von den gewöhnlichen Krystallen verschieden zu sein schienen.

Mein verehrter Kollege Hr. Prof. Kennigott hatte die Güte, die einfacheren Krystalle des Harnstoffs aus Phenylsenföl und Aethylamin mit jenen zu vergleichen und mir darüber folgendes mitzutheilen.

„Die beiderlei Krystalle sind beide klinorhombisch und Krystalle derselben Species, nur in der Combination verschieden. Die flächenreicheren sind tafelförmig durch die vorherrschende Basisfläche, welche mit einer spitzen klinorhombischen Pyramide combinirt ist, ausserdem mit den Querflächen und sehr klein sind noch vorhanden die Flächen eines Orthoprismas, welches die Combinationsecken zwischen den Querflächen und der klinorhombischen Pyramide abstumpft. Genaue Messungen konnten nicht gemacht werden, doch wurde der Rhombus, welchen die Basisfläche bildet, graphisch gemessen und der vordere spitze Winkel = $77^{\circ}15'$ gefunden, woraus hervorgeht, dass die Querachse kürzer ist als die Längsachse. Die Basis bildet mit der Querfläche annähernd 83° .

Die einfacheren Krystalle sind gleichfalls tafelförmig durch die vorherrschende Basisfläche, welche aber nur mit der vorderen Hemipyramide der flächenreicheren combinirt ist. Der Unterschied der beiderlei Krystalle beruht also nur in der Entwicklung der Combination, sie sind aber sonst nicht specifisch verschieden, weil der Rhombus der Basisfläche in beiderlei Krystallen genau derselbe ist und die vordere Hemipyramide bei beiderlei Krystallen dieselbe ist.“

Noch ist zu erwähnen, dass, von der einen oder andern Abstammung, der Aethylphenylsulfoharnstoff häufig übersättigte Lösungen bildet; solche Flüssigkeiten krystallisiren jedoch mit der grössten Leichtigkeit beim Einwerfen eines Kryställchens sowohl von der aus Aethylsenföl als auch aus Phenylsenföl erhaltenen Verbindung.

Die Darstellung des Sulfoharnstoffs wurde sehr häufig, auch unter mannigfach veränderten Bedingungen, wiederholt und stets Verbindungen erhalten, deren Schmelzpunkte und übrigen physikalischen Eigenschaften absolut identisch waren. So wurden z. B. die betreffenden Senföle und Amine in alkoholischer Lösung zusammengebracht

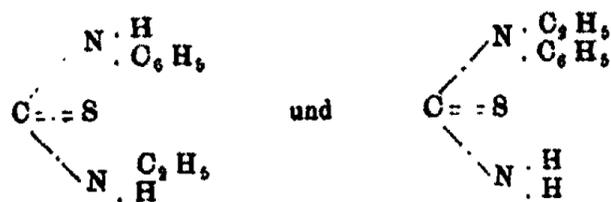
¹⁾ Einzelne Krystallindividuen waren bis $\frac{1}{4}$ Grm. schwer und hatten ca. 16^{mm} Durchmesser.

und dann auf dem Wasserbade erhitzt und in beiden Fällen der gewöhnliche Aethylphenylsulfoharnstoff gewonnen.

Auch als man gleichmolekulare Mengen von reinem Aethylsenföl und Anilin ohne Anwendung eines Lösungsmittels mischte, trat unter beträchtlicher Erwärmung Reaction ein, und beim Erkalten erstarrte die Masse zu farblosen Krystallen von gewöhnlichem Aethylphenylsulfoharnstoff, der wie immer bei 99° schmolz. Eine bei 145° schmelzende isomere Verbindung gelang mir unter keinen Umständen zu erhalten.

Zersetzung des Aethylphenylsulfoharnstoffs durch Salzsäure.

Würden die auf den verschiedenen Wegen erhaltenen Sulfoharnstoffe nur isomer sein, so würde die Verschiedenheit durch die Formeln:



darzustellen sein.

Nach diesen beiden Formeln zusammengesetzte Verbindungen sollten sich durch ihre Spaltungsprodukte unterscheiden. Bei der Zersetzung durch Salzsäure würde, neben CO_2 und H_2S , eine der ersten Formel entsprechende Verbindung Aethylamin und Anilin; eine nach der zweiten zusammengesetzte dagegen Ammoniak und Aethylanilin liefern müssen. Beim 4stündigen Erhitzen von Aethylphenylsulfoharnstoff, einerseits aus Aethylsenföl und Anilin, andererseits aus Phenylsenföl und Aethylamin mit conc. Salzsäure auf 200°, entstanden wie zu erwarten genau die gleichen Produkte. Beim Oeffnen der Versuchsrohren entwickelte sich CO_2 und H_2S . Der eingedampfte Röhreninhalt löste sich rückstandslos in ganz absolutem Alkohol, seine wässrige Lösung gab mit dem Nessler'schen Reagens einen weissen Niederschlag.

Durch diess Verhalten ist wohl die völlige Abwesenheit von Ammoniak dargethan.

Zur Nachweisung von Anilin und Aethylamin nebeneinander wurde, in diesem wie in andern Fällen, die wässrige Lösung der Chlorhydrate mit Natronlange versetzt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des ätherischen Auszugs hinterblieb Anilin, das leicht durch Eigenschaften und Reactionen zu identificiren war. Die von dem Aether getrennte wässrige Lösung wurde der Destilla-

tion unterworfen und das übergegangene Aethylamin durch Geruch, intensiv alkalische Reaction, Leichtlöslichkeit des Chlorhydrats in absolutem Alkohol u. s. w. als solches erkannt.

Verhalten des Aethylphenylsulfoharnstoffs bei der Destillation und gegen Anilin.

Die Erscheinungen, die bei der Destillation des Aethylphenylsulfoharnstoffs (gleichgültig welcher Abstammung) beobachtet worden, lassen darauf schliessen, dass, wenigstens theilweise, Dissociation nach zwei Richtungen eintritt. Einerseits würde eine Spaltung in Aethylsenföl und Anilin, andererseits eine solche in Phenylsenföl und Aethylamin erfolgen.

Beim Erkalten vereinigen sich sofort die Senföle mit den Aminen, und zwar derart, dass die Hauptmenge wieder zu ursprünglichem Aethylphenylsulfoharnstoff zusammentritt. Gleichzeitig verbindet sich aber Phenylsenföl mit Anilin zu Sulfo-carbanilid (Diphenylsulfoharnstoff) und Aethylsenföl mit Aethylamin zu Diäthylsulfoharnstoff. Allerdings ist nur die Entstehung der beiden ersten Sulfoharnstoffe direct nachgewiesen worden. Schon bei ca. 150° beginnt das Sieden des Aethylphenylsulfoharnstoffs, es entwickelt sich der charakteristische durchdringende Geruch des Aethylsenföls und gleichzeitig lässt sich das Auftreten von Aethylamin durch die intensiven Bläuung des rothen Lackmuspapiers erkennen. Bei ca. 220° (dem Siedepunkte des Phenylsenföls) blieb das Thermometer kurze Zeit constant. Während der Destillation treten, von tiefer greifender Zersetzung herrührend, äusserst geringe Mengen von Schwefelwasserstoff auf.

Durch fractionirte Krystallisation konnte aus dem Destillat Sulfo-carbanilid und Aethylphenylsulfoharnstoff in reinem Zustande isolirt werden. Ersteres krystallisirte in den charakteristischen silberglänzenden Blättchen, besass den Schmelzpunkt 145°, spaltete sich beim Erhitzen mit Salzsäure in Phenylsenföl und Anilin und enthielt 14.01 pCt. S (Diphenylsulfoharnstoff verlangt 14.03 pCt.). Der gewonnene Aethylphenylsulfoharnstoff gab 17.82 pCt. S (ber. 17.78 pCt.), besass die charakteristischen Eigenschaften und den Schmelzpunkt 99°.

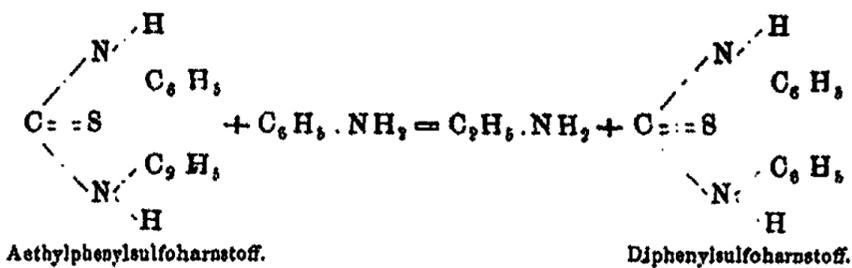
Diese Beobachtungen mussten zu einer Prüfung des Verhaltens von Anilin zu Aethylphenylsulfoharnstoff führen. Es liess sich erwarten, dass durch successive Verdrängung des Aethylamins aus seiner Verbindung mit Phenylsenföl die Umwandlung des Aethylphenylsulfoharnstoffs in Diphenylsulfoharnstoff eine mehr vollständige sein würde. Der Versuch entsprach dieser Voraussetzung.

Allerdings wirkt Anilin auf eine siedende alkoholische Lösung des Aethylphenylsulfoharnstoffs nicht in merklicher Weise ein, werden aber beide Verbindungen bis nahe zum Siedepunkt des Anilins erhitzt, so entwickeln sich Ströme von Aethylamin und der Rückstand ent-

hält bedeutende Mengen von Diphenylsulfoharnstoff. Das gebildete Aethylamin wurde in Wasser aufgefangen, durch Schütteln mit Aether von mitgerissenem Anilin getrennt und durch seine Eigenschaften, sowie die des Chlorhydrates nachgewiesen. Das aus Letzterem dargestellte Platindoppelsalz enthält 39.29 pCt. Platin, ber. 39.36 pCt.

Um von überschüssigem Anilin und etwa gebildetem Guanidin (es hatten sich während des Erhitzens nachweisbare Mengen von Schwefelwasserstoff entwickelt) zu trennen, wurde der Rückstand mit wässriger Salzsäure behandelt und das Ungelöste wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurden so silberweisse Blättchen erhalten, die bei 144—145° schmolzen und alle übrigen Eigenschaften und Reactionen des Diphenylsulfoharnstoffs besaßen. Auch der Schwefelgehalt (13.90 pCt.) war der von der Theorie geforderte (14.08 pCt.)

Abgesehen von den Zwischenstadien, war somit die Reaction nach der Gleichung verlaufen:



Die Einwirkung des Anilins war übrigens genau dieselbe, ob der angewandte Sulfoharnstoff aus Phenylsenföl und Aethylamin oder Aethylsenföl und Anilin dargestellt worden war.

Nach diesen Resultaten ist es vielleicht erlaubt, die Vermuthung auszusprechen, der von Hofmann (s. o.) erwähnte, bei 145° schmelzende Körper sei Diphenylsulfoharnstoff gewesen. Die betreffende Verbindung wurde aus Aethylsenföl und Anilin dargestellt, und es kann wohl unter den speciellen Versuchsbedingungen eine weitergehende Einwirkung von Anilin auf zunächst gebildeten Aethylphenylsulfoharnstoff stattgefunden haben. Für diese Vermuthung spricht ausserdem die Thatsache, dass R. L. Maly (Wien. acad. Ber. II. Abth., Bd. 58, S. 415 und Bd. 59, S. 607) bei einer durchaus analogen Reaction, Verbindung von Allylsenföl und Toluidin, neben Allyltolylsulfoharnstoff unzweifelhaft auch Ditolylsulfoharnstoff erhielt.

Allerdings habe ich, wahrscheinlich unter andern Bedingungen arbeitend, beim Zusammenbringen kalter alkoholischer oder ätherischer Lösungen von reinem gewöhnlichem Senföl und Toluidin nur den von Maly beschriebenen Aethyltolylsulfoharnstoff erhalten können, dessen Schmelzpunkt ich zu 99° fand (97° Maly). Beim Behandeln des Re-

actionsproduktes mit ungenügenden Mengen siedenden Alkohols und fractionirter Krystallisation hatten sowohl das ungelöst gebliebene als auch die einzelnen Fractionen denselben Siedepunkt 99° (der sehr schwer lösliche Ditolylsulfoharnstoff schmilzt bei 176°).

Allylphenylsulfoharnstoff verschiedener Abstammung.

Allylphenylsulfoharnstoff ist von Zinin¹⁾ durch Zusammenbringen alkoholischer Lösungen von gewöhnlichem Senföl und Anilin erhalten und als blättrige, bei 95° schmelzende Krystallmasse beschrieben worden. Auf meine Veranlassung hat Hr. Jorge Tibirica Piratiniga diese Verbindung aufs Neue dargestellt und sie mit dem bisher noch nicht dargestellten Sulfoharnstoff verglichen, der aus Allylamin und Phenylsenföl entsteht. Beide Körper erwiesen sich wie die Aethylphenylsulfoharnstoffe als völlig identisch. Das zu den Versuchen dienende Allylamin war nach der vortrefflichen Methode Hofmann's²⁾ aus Allylsenföl dargestellt worden.

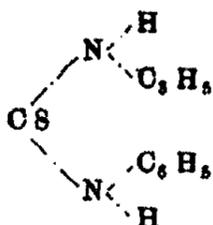
Die durch Vermischen der entsprechenden ätherischen Lösungen erhaltenen Sulfoharnstoffe erwiesen sich als rein. Die aus Allylsenföl und Anilin dargestellte Verbindung ergab bei der Analyse 16.40 pCt. S, die mit Hilfe von Phenylsenföl und Allylamin erhaltene 16.66 pCt. Die Formel des Allylphenylsulfoharnstoffs verlangt 16.66 pCt. S. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolzen beide Sulfoharnstoffe, an demselben Thermometer befestigt, constant bei 98°. Krystallisationen aus Wasser und andern Lösungsmitteln zeigten genau denselben Schmelzpunkt. Die monoklinen Krystalle des Harnstoffs aus Allylsenföl und Anilin sind von v. Zepharovich³⁾ genau beschrieben worden. Die Krystalle der aus Phenylsenföl und Allylamin dargestellten Verbindung waren von jenen durchaus nicht zu unterscheiden.

Auch in Bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse zeigte sich völlige Uebereinstimmung. Bei 16° gesättigte alkoholische Lösungen enthielten einerseits 41.06 pCt. von dem aus gewöhnlichem Senföl und Anilin dargestellten Sulfoharnstoff, andererseits 41.92 pCt. der aus Phenylsenföl und Allylamin erhaltenen Verbindung. — Die Zersetzung des nach beiden Methoden dargestellten Allylphenylsulfoharnstoffs durch Salzsäure lieferte neben Kohlensäure und Schwefelwasserstoff nur primäre Amine (Anilin und Allylamin). Es kommt somit sowohl dem aus Phenylsenföl und Allylamin als auch aus Allylsenföl und Anilin dargestellten Sulfoharnstoff die Structur zu:

¹⁾ Jahresber. 1852, S. 628.

²⁾ Diese Berichte I, S. 188.

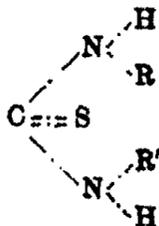
³⁾ Wien. acad. Ber. Bd. 59, II. Abth., S. 27.



Zum Ueberflusse habe ich noch auf beiden Wegen Aethyltolylsulfoharnstoff dargestellt und auch hier völlige Identität constatiren können.

Beim Vereinigen alkoholischer Lösungen, einerseits von Paratolylsenföl und Aethylamin, anderseits von Aethylsenföl und Paratoluidin schieden sich beim Verdunsten in beiden Fällen prachtvolle, schief-rhombische Tafeln aus, die in Nichts sich von einander unterscheiden liessen. Es wurde der Schmelzpunkt beider Präparate genau übereinstimmend bei 95—96° gefunden.

Auf Grundlage vorstehender Versuche glaube ich zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dass, im völligen Einklang mit der Theorie, bei der Vereinigung primärer Amine mit Senfölen, welche verschiedene Radicale R und R' enthalten, stets derselbe gemischte Sulfoharnstoff



entsteht, gleichgültig ob die Radicale R und R' vorher dem Amin oder dem Senföl angehörten.

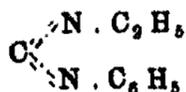
Zürich, October 1875.

445. W. Weith: Ueber Carboethylphenylimid.

(Vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

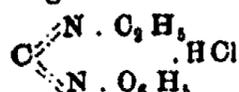
Eine siedende Benzollösung des Aethylphenylsulfoharnstoffs wird durch pulveriges Bleioxyd langsam entschweifelt. Die nach beendigter Reaction filtrirte und eingedunstete Lösung hinterlässt eine Syrup, der zunächst zu einer glasigen Masse erstarrt, welche nach monatelangem Stehen krystallinisch wird. Das Entschweifelungsprodukt, welches als Carboethylphenylimid charakterisirt wurde, besitzt in der Hitze einen höchst stechenden, die Augen zu Thränen reizenden Geruch; mit Luft verdünnt riecht es nicht unangenehm ätherisch.

Es gelang nicht die Verbindung durch Destillation zu reinigen, augenscheinlich findet hierbei Zersetzung statt. Die Verbrennung der nicht weiter zu reinigenden Verbindung ergab Zahlen, welche zwar annähernd zu der Formel



stimmten, aber immerhin nicht als Beweis für deren Richtigkeit beigebracht werden können.

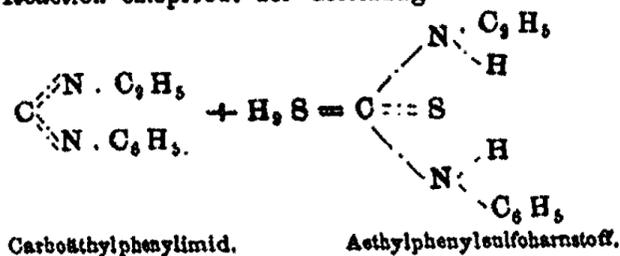
Das Vorliegen von Carboäthylphenylimid wurde dagegen durch die Zusammensetzung der Chlorwasserstoffverbindung, sowie durch charakteristische Reaktionen nachgewiesen. Wird in eine kalte Benzollösung des Carboäthylphenylimids trockenes Salzsäuregas geleitet, so entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der bei der Analyse 20.21 und 20.06 pCt. Cl ergab. Die Formel



verlangt 20.00 pCt. Cl.

Gegen Schwefelwasserstoff verhält sich das Entschwefelungsprodukt durchaus dem Carbodiphenylimid analog¹⁾. Auch hier findet Addition von 1 Mol. H_2S und Rückbildung des ursprünglichen Sulfoharnstoffs statt. Löst man Carboäthylphenylimid in Benzol und leitet man bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit, so scheiden sich bald grosse, wohlausgebildete Krystalle aus und beim Verdunsten krystallisiert die Lösung bis zum letzten Tropfen. Die entstandene Verbindung hatte alle Eigenschaften des Aethylphenylsulfoharnstoffs. Schmelzpunkt 99° Schwefelgehalt 17.99 pCt., berechnet 17.77 pCt.

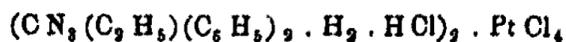
Die Reaction entspricht der Gleichung:



Anilin und Carboäthylphenylimid vereinigen sich wie erwartet zu Aethyldiphenylguanidin. Die Reaction wurde durch mehrtündiges Erhitzen auf dem Wasserbade vollendet. Die aus dem Chlorhydrate gefällte Basis bildete eine weisse, pflasterähnliche Masse, die allmählig fest und krystallinisch wurde. Das Chlorhydrat krystallisiert in kuglig

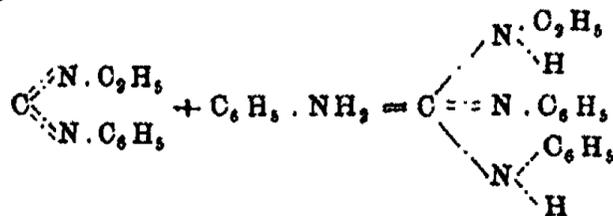
¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 10.

gruppirten Nadeln. Das Platindoppelsalz bildet einen flockigen, gelben Niederschlag, der schon unter heissem Wasser schmilzt; es wurden darin gefunden: 21.91 und 22.85 pCt. Platin. Die Formel



verlangt 22.22 pCt. Pt.

Beim Erhitzen mit Kaliumhydrat lieferte die Basis neben Kaliumcarbonat, Anilin und Aethylamin, welche, wie in voriger Mittheilung angegeben, nachgewiesen wurden. Eine eingehende Untersuchung der Basis wurde, als vorläufig zu wenig Interesse bietend, nicht vorgenommen. Die Bildung des Aethyldiphenylguanidins erklärt die Gleichung:

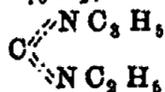


Carboäthylphenylimid.

Aethyldiphenylguanidin.

In einigen Fällen wurde bei der Einwirkung des Anilins neben Aethyldiphenylguanidin auch noch α -Triphenylguanidin erhalten. Die beiden Basen lassen sich als Chlorhydrate trennen durch Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser, in welchem das α -Triphenylguanidinsalz sehr schwer löslich. Das α -Triphenylguanidin wurde nachgewiesen durch den Schmelzpunkt 143° , und wiederholte, gut stimmende Analysen des Chlorhydrats (gef. 5.19, 5.22, berech. 5.27 pCt. Krystallwasser und 11.19, 11.15 pCt. HCl, berech. 11.28 pCt.) sowie des Platinsalzes (gef. 19.96, 20.01, 20.00 Platin, berech. 19.96 pCt.) Wahrscheinlich entsteht, dem α -Triphenylguanidin correspondirend, gleichzeitig ein hohes äthylisirtes Guanidin.

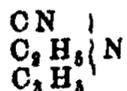
Bei dieser Gelegenheit will ich erwähnen, dass die chemische Literatur bereits Verbindungen verzeichnet, welche ihrer Entstehung nach als substituirte Carbodimide aufzufassen sind. So erhielt Hinterberger¹⁾ durch Behandlung von Aethylallylsulfoharnstoff (Thiosinamin) mit Bleioxyhydrat einen als Sinäthylamin bezeichneten Körper von der Formel $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2$, dem wohl die Constitution



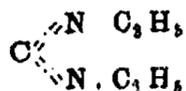
sukömmt. Derselbe vereinigt sich wie die übrigen Carbodimide mit Chlorwasserstoff.

¹⁾ Jahresber. 1852, S. 692.

Bizio¹⁾ stellte durch Einwirkung von Bleioxydhydrat auf Phenylthiosinnamin (Allylphenylsulfoharnstoff) eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_{10}N_2$ dar, die sich wie Carboäthylphenylimid bei der Destillation zersetzt und wie dieses eine Chlorwasserstoffverbindung liefert. Bizio betrachtet die Verbindung als Cyanallylphenylamin.



Will man bei der Bildung derselben nicht intramolekulare Umlagerung annehmen, so ist der Körper als Carboallylphenylimid



aufzufassen.

Zürich, October 1875.

446. Hermann W. Vogel: Ueber die Absorptionsspectren einiger Salze der Metalle der Eisengruppe und ihre Anwendung in der Analyse.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Absorptionsspectren verschiedener gefärbter Metallsalze sind schon seit längerer Zeit Gegenstand der Untersuchung gewesen. Brewster und Gladstone beschreiben bereits die Absorptionsspectren einiger Chromoxydsalze, Uransalze und der Permangansäure¹⁾, Stokes erwähnt die Empfindlichkeit der optischen Reactionen der letzteren²⁾, Valentin beschrieb die Absorptionsspectren einer grossen Reihe der verschiedensten Metallsalze³⁾, Vierordt bestimmte die von den absorbirenden Medien durchgelassenen Lichtmengen photometrisch und lieferte damit die Basis zu einer quantitativen Absorptionsspectralanalyse⁴⁾. In gleicher Richtung arbeiteten Schiff und Preyer⁵⁾. In den nachfolgenden Notizen will ich zu zeigen versuchen, dass in dem gewöhnlichen Gange der nassen, qualitativen Analyse die Beobachtung der Absorptionsspectren mit grossem Nutzen verwendbar ist, ja bei einzelnen Verbindungen Reactionen von ausserordentlicher Empfindlichkeit gewährt.

¹⁾ Jahresber. 1861, S. 497.

²⁾ Poggendorff's Annalen 37, 817. Phil. transact. 1860, 157.

³⁾ Jahresbericht v. Kopp, 1852, p. 125.

⁴⁾ Valentin, Der Gebrauch des Spectroskops. Leipzig, C. Winter, p. 62.

⁵⁾ Vierordt, Anwendung des Spectralapparats zur Photometrie der Absorptionsspectren und zur quantitativen chemischen Analyse. Tübingen 1878.

⁶⁾ Diese Berichte IV, 404. 827. 474.

Behufe der Beobachtung der Absorptionsspectren bediene ich mich der einfachsten Hilfsmittel. Ein Taschenspectroskop *a* Fig. 1 wird in einen Retortenhalter *B* gespannt und entweder auf eine Flamme *L* gerichtet, oder auf einen Spiegel *S*, welcher Himmelslicht auf den Spalt *p* des Spectroskops wirft. Die Lösungen der Salze werden in gewöhnlichen Reagenzgläsern vor dem Spalt gehalten, man fasst die Gläser unten zwischen Daumen und Zeigefinger und hält sie dicht vor den Spalt, so dass beide Finger die (runde) Spaltplatte und das Glas an diametral entgegengesetzten Punkten zugleich berühren.

Fig. 1.

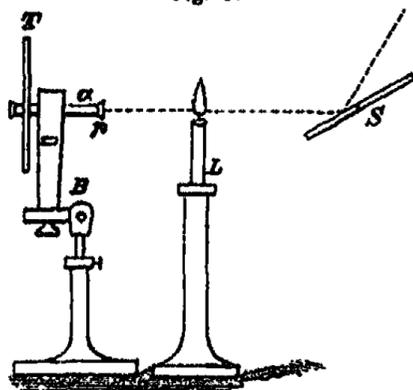
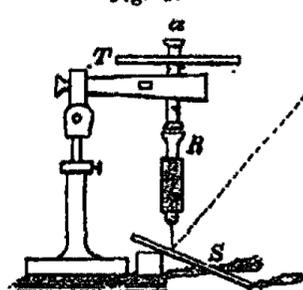


Fig. 2.



Bei sehr verdünnten Lösungen bedarf man oft dickerer Schichten zur Beobachtung der Absorptionsstreifen. Diese erhält man leicht, wenn man in ein Reagenzglas einige Cubikcm. mit der Probestlüssigkeit gießt (je verdünnter diese ist um so mehr¹) und dann senkrecht durch das Reagenzglas *R* hindurchsieht (Fig. 2). Ein untergelegter Spiegel *S* reflectirt Lampen- oder Himmelslicht durch das Rohr in den Spalt und schwarzes Papier, um das Reagenzglas gewickelt, hält passend Nebenlicht ab. Ein Schirm von Pappe *T T* dient zum Schutz der Augen gegen das grelle Licht.

Ich beschränke mich zunächst auf die Beschreibung der Reactionen der durch Schwefelammonium fällbaren Metalle.

Mangan. Nach Hoppe-Seyler lässt sich eine chlorfreie Manganverbindung leicht durch Kochen mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure in Uebermangansäure überführen, die sich im reinen Zustande sofort durch ihre rothe Farbe verräth. Diese ist selbst bei einer Verdünnung 1 : 250000 noch kennbar. Sind jedoch stark färbende Metalle wie Chrom und Eisen in grossen Mengen, dagegen das Mangan nur in sehr kleinen Mengen enthalten, so ist die Färbung nicht mehr

¹) Eine Schicht Chromalaunlösung 1 : 100 muss z. B. 2.5 Ctm. hoch sein, um einen deutlichen Absorptionstreif auf *D* zu geben, eine fünfmal verdünnte Lösung (1 : 500) verlangt eine fünfmal höhere Schicht. Man Sorge daher bei verdünnten Lösungen für eine genügende Menge Probestlüssigkeit.

so deutlich, desto sicherer aber die Erkennung durch das Spectroskop und diese Reaction ist, wie ich fand, empfindlicher als das Schmelzen mit kohlensaurem Natron¹⁾. Concentrirte Uebermangansäurelösung löscht den Raum von *G* bis *D* des Spectrums völlig aus. Lösungen 1 : 4.000 lassen die ersten Spuren von Absorptionsstreifen sichtbar werden (Fig. 3, Curve 1), bei Verdünnung auf 1 : 10.000 treten die bekannten 5 Absorptionsstreifen zwischen *F* und *D* deutlich hervor (Fig. 3 Curve 2¹⁾). Der stärkste derselben α bei *E* ist noch in Lösung 1 : 250.000 bei $1\frac{1}{2}$ Ctm. Dicke deutlich zu erkennen. Er verräth also trotz gegenwärtiger anderer färbender Salze die geringsten Mengen Mangan sofort. Hinsichtlich der Anwendbarkeit des Hoppe-Seyler'schen Reagens bemerke ich folgendes.

Ein Tropfen Manganvitriollösung 1 : 100, d. i. 1 Milligramm. Salz giebt damit sofort die Uebermangansäure-Reaction. Bei einer Lösung, die neben 100 Eisenvitriol und Chromalaun 1 Manganvitriol enthielt, war die Reaction nicht empfindlich genug. Wurde jedoch solche Lösung mit KOH niedergeschlagen, und eine Probe des Niederschlags mit NO₃H gekocht, dann etwas PbO₂ zugeschüttet, so offenbarte sich die Reaction sofort in ganz ausgezeichneter Weise. Ebenso verhielten sich Kaliniederschläge aus salzsaurer Flüssigkeit nach zweimaligem Auswaschen, der bekannte Schwefelammoniumniederschlag gemengter Metalle und durch Salpetersäure zersetzbar gevulverte Mineralien (z. B. Spatheisenstein).

Bei Manganspuren und Gegenwart anderer farbiger Salze erscheint nur der Absorptionsstreif α Fig. 3, Curve 2.

Die Spectralreactionen der grünen Mangansäure, die ich durch Curve 3 in graphischer Darstellung gebe, ist weniger empfindlich.

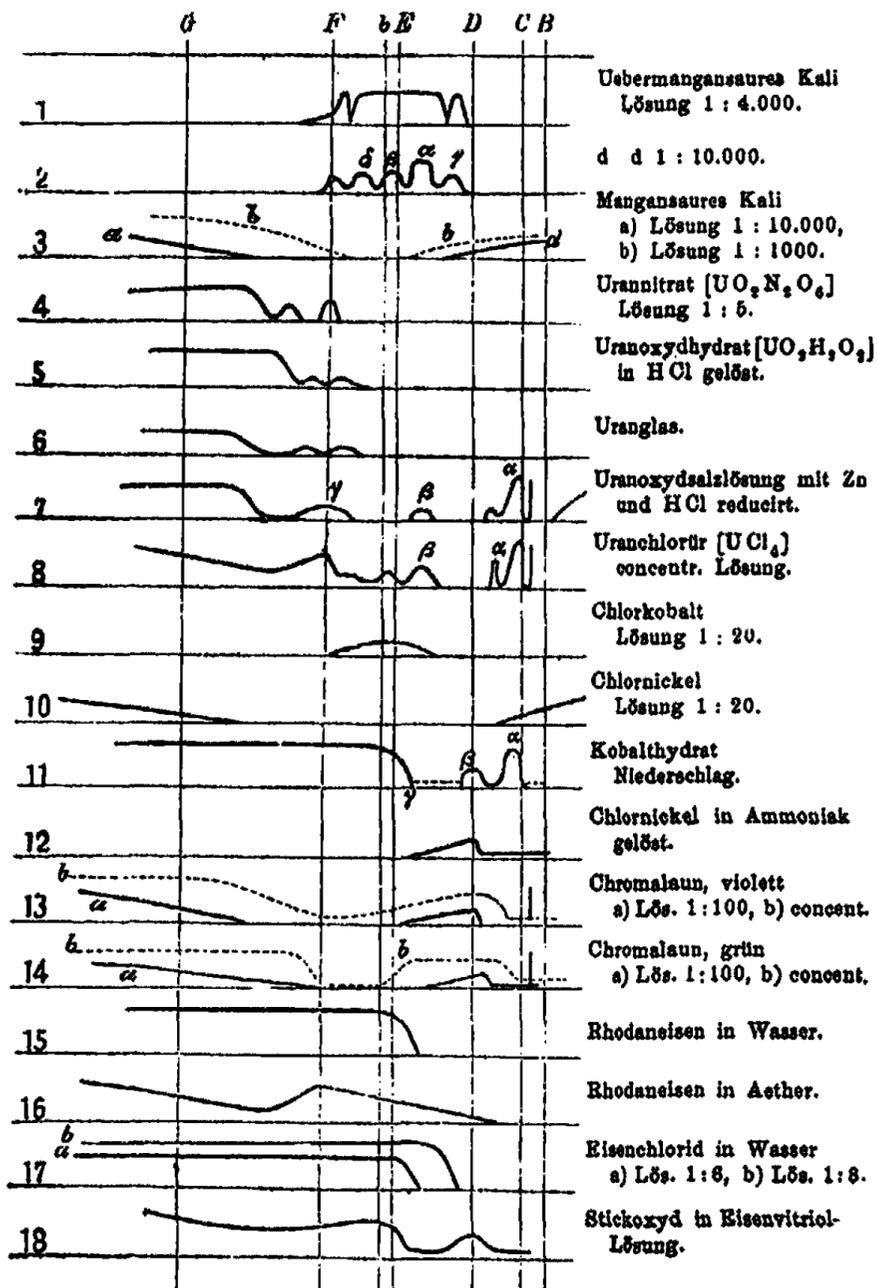
Uran. Uranoxydsalze geben in Lösung zwei wenig charakteristische Spectralstreifen bei *F*, Curve 4, und löschen ausserdem Blau aus. Das Spectrum des Urannitrats, Curve 4, wird durch Zusatz von HCl verändert; es bilden sich dann zwei Streifen links von *F*. Die Reaction des Nitrats ist von der salzsauren Lösung des Oxyds verschieden (Curve 5), indem bei letzterer die Streifen weiter nach Grün gerückt und verschwommener sind; die Reaction des bekannten Uranglases ist dem ganz analog (Curve 6), dagegen ist das bekannte Absorptionsspectrum des Uranchlorürs und der Salze des UO₄H₄ im höchsten Grade charakteristisch durch seine ausgezeichneten Absorptionsstreifen in Grün und Orange, in erster Linie durch die Streifen-*gruppe* α , Curve 7.

¹⁾ Hinsichtlich der graphischen Darstellung dieser Absorptionsspectren verweise ich auf diesen Jahrgang der Berichte d. d. Ges. p. 1248, indem ich zugleich einige in Folge der eiligen Correctur dort stehen gebliebene Fehler berichtige. So ist p. 1248 Z. 7 und 8 von unten *B* anstatt *C* zu setzen, ebenso in Fig. 2 und 3 p. 1249 und 1250; ebendasselbst ist die Linie *o* mit *C* zu bezeichnen.

Hinsichtlich der practischen Anwendbarkeit dieser Reaction fand ich Folgendes.

Man kann mit jedem beliebigen löslichen Uranoxydsalz sehr leicht die Absorptionstreifen des UCl_4 erhalten, wenn man dasselbe mit

Fig. 8.



Zink und etwas HCl versetzt, nach kurzer Zeit stellen sich die Streifen α und β (Fig. 7) ein. Weder Eisen, noch Zink, noch Kobalt, Nickel, Chrom oder Thonerde hindern die Reaction. Eine Uranlösung 1 : 200 zeigt die Reaction in Reagensglasdicke ($1\frac{1}{2}$ Ctm.) noch ganz deutlich, verdünntere Lösung in dickeren Schichten, wenn man senkrecht in das Reagensglas hineinsieht. Die Reaction ist demnach auch zur Auffindung kleiner Mengen Uran verwendbar. In sehr verdünnten Lösungen ist nur α sichtbar. Das Spectrum der concentrirten Uranchloridlösung ist in Curve 8 abgebildet.

Kobalt und Nickel. Chlornickel und Chlorkobalt in Lösungen 1 : 20 zeigen keine sehr charakteristische Spectralreaction, das erstere löscht etwas Grün aus, das zweite das Roth und Violett (Curve 9 und 10).

Blaue Kobaltsalze absorbiren mehr Gelb. Ganz eigenthümlich ist dagegen die Reaction des Kobalhydrats. Ich fand, dass der Niederschlag den Kali oder Natron in Kobaltsalzlösungen hervorbringen, so lange er noch nicht höher oxydirt ist, sowohl in der blauen als in der rothen an der Luft bald grün werdenden Modification zwei sehr charakteristische Absorptionsstreifen zeigt, einen stärkeren bei C und einen schwächeren auf D', Curve 11, ausserdem wird die ganze blaue Seite des Spectrums von E ab verschluckt. Der blaue Niederschlag zeigt, verglichen mit dem röthlichen, eine etwas stärkere Absorption im Gelb und Orange an den Stellen der punktirten Linie, Curve 11, im Uebrigen aber dieselben Streifen; bei sehr geringer Menge des Niederschlags erscheint nur der Streifen α .

Kobaltglas zeigt den Streifen α und β ebenfalls, ausserdem noch einen dritten bei E an der Stelle wo die Absorption des Grün bei $\text{Co}(\text{H}_2\text{O}_2)$, Curve 10, beginnt. Das blaue Ende des Spectrums wird von Kobaltglas durchgelassen.

Zwei Cubikctm. Co Cl_2 Lösung 1 : 500, gaben mit KOH nach dem Absetzen des Niederschlags den Streifen α im Orange noch ganz deutlich, eine Lösung 1 : 100 gab mit 1 Tropfen Kalilösung beide Streifen höchst intensiv; hat man vorher die Luft aus der Lösung durch Kochen entfernt, so dass die höhere Oxydation des $\text{Co H}_2\text{O}_2$ verhindert wird, so erscheint die Reaction noch schöner. Nickel hindert die Reaction nur wenig. Bei 100 Nickel auf 1 Kobalt erkennt man im Niederschlag noch den Streifen α , Curve 11, bei 50 Nickel auf 1 Kobalt sieht man sehr schön beide Streifen. Dagegen verhindern Chromoxyd, Eisenoxyd schon bei zehnfacher Menge diese Reaction des Niederschlags vollständig.

Die Reaction des Nickelniederschlags mit KOH entspricht der des Ni Cl_2 , Curve 10, nur wird Blau bis F absorbirt. Charakteristischer ist die Reaction des blauen Nickeloxydulammons, es zeigt einen deutlichen Absorptionsstreif auf Gelb (Curve 12). Chrom- und Kupfersalze

geben zwar mit Ammoniak andere Absorptionen, dennoch verhindern sie die leichte Erkennung der nicht sehr intensiven Nickelreaction.

Chromoxyd giebt sich in seinen violetten wie grünen Salzen durch eine sehr charakteristische Reaction zu erkennen, die im sauren und neutralen Zustande kein anderes analoges Metallsalz der Eisen-Gruppe zeigt. In Lösung 1 : 100 löscht es in $2\frac{1}{2}$ Ctm. Dicke das Gelb aus und giebt einen verwaschenen Absorptionstreif auf D Curve 13a.

Die grünen Chromoxydsalze absorbiren stärker das Gelb, Roth und Blau als die violetten (Curve 14). In verdünnteren Lösungen muss man dickere Schichten anwenden und also senkrecht in das möglichst gefüllte Reagensglas hineinschauen, um den Streif zu erkennen.

Im Lampenlicht, das im Spectroskop eine weitere Ausdehnung nach Roth zeigt, als Himmelslicht bemerkt man ausser den breiten verwaschenen Streif auf D noch einen schmalen, scharfen Absorptionstreif jenseits C. so wohl bei der grünen als bei der violetten Modification des Chromoxyds (s. Curve 13 und 14), derselbe scheint bisher noch nicht beobachtet worden zu sein ¹⁾.

Chromoxyd in Ammoniak gelöst, löscht hauptsächlich Grüngelb aus. Der Niederschlag von $\text{Cr}_2\text{H}_6\text{O}_6$ verhält sich ähnlich wie seine Salze, ist jedoch wenig durchsichtig. Sind in einer Chromoxydsalzlösung sehr grosse Mengen von Eisenoxydsalz gegenwärtig, so können diese die Beobachtung der Chromreaction stören, indem alsdann $\text{Fe}_2\text{O}_6\text{H}_6$ die ganze blaue Seite bis Gelb auslöscht (Curve 17). Man braucht aber dann nur die Flüssigkeit mit Zink und Salzsäure zu reduciren und zu entfärben, um den Chromstreif auf D wahrzunehmen. Reicht diese Reaction auch nicht zur Erkennung sehr kleiner Chrommengen aus, so giebt sie doch bei Prüfung der Lösung eines Gemenges von Salzen sofort einen schätzbaren Anhaltspunkt.

Eisenoxydsalze lassen sich spectroscopisch leicht kennbar machen durch ihre Rhodanammonreaction. Die intensive Färbung reicht in den meisten Fällen allein zur Erkennung hin, bei starker Färbung von Seiten anderer Metalle braucht man die Lösung nur mit Aether zu schütteln, der sofort das Rhodaneisen mit violetter Farbe löst und einen breiten verwaschenen Schatten auf Grün und Gelb erzeugt (Curve 16) ²⁾.

Die Reaction des Rhodaneisens in Aether entspricht völlig der Reaction des Jods in Schwefelkohlenstoff, ebenso wie die wässrige

¹⁾ Er liegt fast genau in der Mitte zwischen C und B auf Theilstrich 60 meines Apparats, welcher B auf 46.5, C auf 68 und D auf 70 zeigt; er zeigt sich auch in verdünnten Lösungen bei hinreichender Dicke und ändert seine Lage mit der Concentration nicht. Ein von Brewster in concentrirten Lösungen von oxalsaurem Chromoxydkali, zwischen B und a beobachteter Streifen, stimmt damit nicht überein.

²⁾ Diese Beobachtung machte bereits J. Müller.

Rhodaneisenlösung der alkoholischen Jodlösung in Farbe und Spectralreaction gleichkommt (s. Curve 15).

Eisenoxydsalze absorbiren nur sehr schwach, Eisenoxydsalze löschen die blaue Seite des Spectrums aus, höchst concentrirte Lösungen bis nahe D, verdünntere bis E, noch verdünntere bis F.

Eine 16procentige Eisenchloridlösung absorbirt bei 5 Ctm. Dicke den blauen und grünen Antheil des Spectrums bis zur Mitte zwischen D und E, (Curve 16 a) bei 10 Ctm. Dicke bis D.

Die Lösung des Stickoxyds in Eisenoxydsalzlösungen zeigt verdünnt einen Absorptionsstreif auf D, Curve 18, der zu Verwechslungen mit Chrom führen kann, deshalb muss man ersteres, falls vorhanden, durch Kochen entfernen.

Zinksalze weisen keine charakteristische Spectralreaction auf. Dagegen sind Thonerdesalze vermöge ihrer Reaction auf organische Farbstoffe leicht spectralanalytisch kennbar zu machen.

Aus meiner frühern Arbeit (dieser Jahrgang der Ber. pag. 1246) geht hervor, dass dieselben mit Fliedertinctur und Malventinctur sich sehr intensiv färben unter Entstehung eines Absorptionsstreifs auf D. Schon 1 Tropfen Alaunlösung 1:100 bewirkt deutliche Verdunkelung des verdünnten Fliedersafts¹⁾. Chromalaun bewirkt die Reaction nicht, Eisenoxydsalze veranlassen jedoch ähnliche Färbungen. Bekanntlich hat Goppelsroeder das Morin, welches mit Thonerdesalzen Fluorescenz bewirkt, als Reagens empfohlen²⁾. Ich behalte mir weitere Mittheilungen darüber vor.

Das hier Veröffentlichte dürfte wohl für qualitative Untersuchungen von Werth sein. Hat man bei solchen z. B. mit den bekannten Schwefelammonniederschlag zu thun, so kann man eine kleine Probe mit NO_3H und PbO_2 auf Mn prüfen, den Rest mit verdünnter HCl lösen, wobei CoS und NiS zurückbleiben. In der Lösung der letzteren in Königswasser, offenbart sich durch Niederschlagen einer Probe mit KHO spectroscopisch das Kobalt. Das Nickel weist man am Besten auf gewöhnlichem Wege nach Liebig nach. In der Lösung der übrigen Metalle offenbart sich das Chrom, falls nicht zuviel Eisenoxydsalz zugegen ist, spectroscopisch leicht. Bei Gegenwart grosser Mengen von $\text{Fe}_2\text{H}_2\text{O}_6$ Salz, die sich durch die Farbe und durch die Auslöschung der blauen Seite des Spectrums (s. o.) verrathen, reducirt man dieses

¹⁾ Diese Verdunkelung kann auch ohne Spectroskop als Reagens auf Thonerde dienen. Man füllt in zwei gleiche Reagensgläschen je 2 Ctm. einer verdünnten Fliedertinctur (etwa von der Farbe einer rothen Kobaltchloridlösung 1:16), giebt in die eine etwas von der Thonerde haltigen Flüssigkeit, in die andere ebensoviel Wasser, durch Vergleichung der beiden gegen weisses Papier gehaltenen Röhren ergibt sich die Verdunkelung sehr leicht. Malventinctur dunkelt mit Thonerdesalzen weniger intensiv, giebt aber einen deutlicheren Absorptionsstreif auf D. Die Thonerdelösung darf ausser Essigsäure keine freie Säure enthalten.

²⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie, VII, 208.

mit Zink, wonach der Chromstreifen auf D, sowie bei Gegenwart von Uran die Streifen des UO_4H_4 deutlich hervortreten. Zink erkennt man auf gewöhnlichem Wege. Bei der Prüfung auf Eisen und Thonerde kann man mit Erfolg die oben erwähnten Farbe- und Spectralreactionen zur Hilfe nehmen.

Berlin, im November 1875.

447. Alb. Fitz: Ueber alkoholische Gährung durch den Schimmelpilz *Mucor racemosus*.

(Eingegangen am 24. November.)

Für die Bierhefe wurde von Adolf Mayer¹⁾ nachgewiesen, dass sie nicht im Stande ist, ihren Bedarf an Stickstoff dem Salpeter zu entnehmen.

Ein gelegentlicher Versuch zeigte mir, dass der Schimmelpilz *Mucor racemosus*, in einer künstlichen Nährlösung, die als Stickstoff haltigen Nährstoff nur Salpeter enthielt, sich üppig entwickelte und eine starke Gährung erregte.

Weitere, mit grösserer Sorgfalt angestellte Versuche, ergaben das nämliche Resultat.

Um zu ersehen, welchen Einfluss der kleine Stickstoffgehalt des Rohzuckers, sowie der kleine Ammoniakgehalt der angewandten Salze, ferner die stickstoffhaltige Substanz der Aussaat auf die Entwicklung des Pilzes ausübt, wurden Controlversuche mit den nämlichen Materialien ohne Salpeter gemacht.

Es wurden 6 Gährkolben beschickt mit je

125 CC. Wasser,
8 Grm. Rohzucker,
0.2 Grm. phosphors. Kali,
0.1 Grm. schwefels. Magnesia.

Die Kolben 1, 2, 3 erhielten keinen Zusatz, die Kolben 4, 5, 6 erhielten einen Zusatz von je 0.5 Grm. Salpeter²⁾

Die Oeffnung eines jeden Gährkolbens wurde mit einem Bausch von 4fach gefaltetem Filtrirpapier bedeckt, die Flüssigkeiten zum Kochen erhitzt und nach dem Erkalten die Aussaat gemacht. Ein reiner Glasstab wurde mit Gährflüssigkeit benetzt und damit ein reifes Sporangium von *Mucor racemosus* berührt; das Sporangium springt auf, die Sporen verbreiten sich in dem Flüssigkeitstropfen.

¹⁾ Lehrbuch der Gährungs-Chemie. — Von Dubrunfaut wurde eine entgegenstehende Angabe gemacht. Cpt. rend. Ac. sc. T. 78, S. 200 u. 268.

²⁾ Derselbe gab mit Nessler'schem Reagens keine Reaction.

Der Tropfen wurde in den Gährkolben gebracht und letzterer wieder mit dem Bausch von Filtrirpapier bedeckt ¹⁾).

Wie zu erwarten, entwickelte sich in den ersten drei Tagen die Aussaat gleichmässig in allen 6 Kolben; vom 4. Tage an machte sich ein grosser Unterschied zwischen den Kolben ohne, und denen mit Salpeter geltend. In den ersteren hörte die Weiterentwicklung des Pilzes auf, nach Verbrauch der kleinen Mengen stickstoffhaltiger Körper der Nährflüssigkeit und der Aussaat selbst.

In den Kolben mit Salpeter entwickelte sich der Pilz mit Ueppigkeit ²⁾).

Nach 8 Wochen wurde die Pilzsubstanz der 6 Kolben auf Filter gebracht, etwas ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen; die Filtrate wurden abdestillirt und der Alkohol bestimmt.

Pilzsubstanz eines Kolbens ohne Salpeter im Durchschnitt 0.0087 Grm.
 - - - - - mit - - - - - 0.2469 Grm.

In den Kolben ohne Salpeter wurde keine bestimmbare Menge Alkohol aufgefunden; die Kolben mit Salpeter enthielten in jeder im Durchschnitt 2.9 Grm. Alkohol.

Eine weitere Versuchsreihe, angestellt mit gereinigtem Traubenzucker, ergab folgendes:

Es wurden 4 Gährkolben beschiekt mit je

100 Grm. Wasser,
 6.4 Grm. Traubenzucker,
 0.16 Grm. phosphors. Kali,
 0.08 Grm. schwefels. Magnesia.

Kolben 1 und 2 blieben ohne Zusatz; 3 und 4 erhielten je 0.5 Grm. Salpeter.

Nach 8 Wochen wurde gefunden in jedem Kolben im Durchschnitt

	ohne Salpeter	mit Salpeter
Pilzsubstanz	0.0127 ³⁾	0.1394.
Alkohol	0.2 Grm.	1.2 Grm.

Ein besonderer Gährkolben wurde hergerichtet, um zu untersuchen, ob bei der Assimilation des Salpeters durch den Pilz salpetrig-saures Kali gebildet wird; die nach der Aussaat täglich entnommenen Proben zeigten, dass dies nicht der Fall ist.

¹⁾ Es gelingt so leicht, völlig reine Culturen von *M. racemosus*, frei von anderen Pilzen und von Bakterien, zu erzielen.

²⁾ An der Oberfläche fructificirte der Pilz mit minimal kurzen Fruchttägern und normal ausgebildeten Sporangien.

³⁾ Die Menge Pilzsubstanz ist hier viel grösser als bei dem entsprechenden Versuch mit Rohrzucker; hiermit übereinstimmend gab der angewandte Traubenzucker, mit Kalilauge destillirt, einen ziemlich starken Niederschlag mit Nessler'schem Reagens.

Bietet man einem Pilz Zucker und Ammoniak oder Zucker und Salpetersäure, so bildet er daraus Protoplasma, eiweissartige Substanz; es ist anzunehmen, dass in letzterer eine grössere chemische Spannkraft angehäuft ist, als in den Componenten Zucker und Ammoniak oder Zucker und Salpetersäure. Die Quelle dieser Spannkraftanhäufung ist zu suchen in der Wärme, die frei wird bei der durch den Pilz bei seinem Wachsthum verursachten Verbrennung des Zuckers.

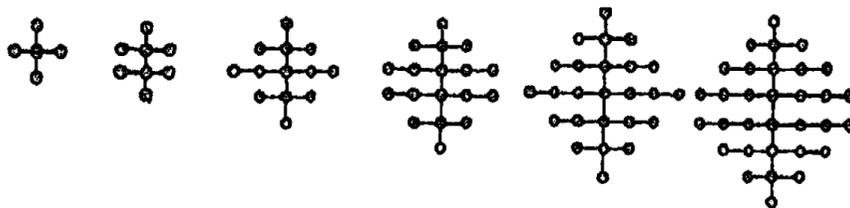
Aus Obigem ergibt sich: Der Schimmel- und Gährungspilz *Mucor racemosus* vermag seinen Bedarf am Stickstoff dem Salpeter zu entnehmen.

Strassburg, Universitätslaboratorium, den 22. November 1875.

448. Hugo Schiff: Zur Statistik chemischer Verbindungen.

(Eingegangen am 24. November.)

Wenn wir eine Anzahl K von Kohleatomen in einfacher Bindung zu einer Kette vereinigen und an jedes Kohleatom dieser Hauptkette geradlinige Seitenketten mit stets einfacher Bindung in der Art anschliessen, dass hierdurch die Hauptkette in keiner Weise verlängert werde und überhaupt keine Kette entstehe, welche länger ist als die Hauptkette, so erhalten wir damit ein Flächensystem von Kohleatomen, welches als das der Hauptkette (K) entsprechende vollständige Kohlenstoffnetz (N) bezeichnet werden kann.



Nach der Bildungsweise dieser Netze ist die Anzahl der in einem jeden erhaltenen Kohleatome gleich der Summe von vier je paarweise auf einander folgenden Triangularzahlen. Enthält die Hauptkette K eine gerade Anzahl von Atomen, so sind die zwei Paare von Triangularzahlen einander gleich; beide Paare sind ungleich, aber correlativ, wenn K eine ungerade Zahl ist:

$$\begin{array}{cccccc} \text{Für } K = & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \\ \text{ist } N = & \frac{0|1}{1|3} & \frac{1|3}{1|3} & \frac{1|3}{3|6} & \frac{3|6}{3|6} & \frac{3|6}{6|10} & \frac{6|10}{6|10} \end{array}$$

Da nun zwei aufeinander folgende Triangularzahlen sich stets zum Quadrate der Basis der grösseren Triangularzahl ergänzen, so

können wir auch sagen: Die Anzahl der Kohleatome in einem vollständigen Netz sei gleich der Summe der Quadrate der zwei grössten in der Hauptkette enthaltenen Zahlen. Ist K eine gerade Zahl, so ist

$$N = 2 \left(\frac{K}{2} \right)^2 = \frac{K^2}{2}$$

Ist K aber eine ungerade Zahl, dann ist

$$N = \left(\frac{K+1}{2} \right)^2 + \left(\frac{K-1}{2} \right)^2 = \frac{K^2 + 1}{2}$$

Bei einer beliebigen Anzahl n von Kohleatomen ist also die Hauptkette des grössten darin enthaltenen vollständigen geradlinigen Netzes gleich der Summe der Wurzeln der zwei grössten in n enthaltenen Quadratzahlen.

Ich will in dieser Notiz nicht näher darauf eingehen, wie solche Netze mittelst doppelter Quadrataugmente (dem sogenannten Zahlenquomom der Pythagoräer) wachsen und als daraus sich ergebendes Resultat führe ich nur die folgende Regel an. Entspricht n keinem vollständigen, sondern einem zwischen zwei vollständigen stehenden intermediären geradlinigen Netz, so finden wir in allen Fällen die für diese Anzahl kleinste Hauptkette, indem wir die Summe der Wurzeln der 2 grössten in n enthaltenen Quadratzahlen um eine Einheit vermehren. Mit der kleinsten Hauptkette erhalten wir aber auch immer die für dieselbe möglichst grösste Anzahl relativ grösster geradliniger Seitenketten.

Für n Kohleatome ist die absolut grösste Seitenkette durch die der Formel $\frac{n-1}{3}$, nach Abwerfung etwaiger Brüche, entsprechende ganze Zahl bestimmt. Die grösste Anzahl kleinster Seitenketten wird für n Kohleatome natürlich dann erhalten, wenn jede Seitenkette nur ein Kohleatom enthält. Diese Anzahl wird aber in allen Fällen durch die der Formel $\frac{2(n-2)}{3}$, nach Abwerfung etwaiger Brüche, entsprechende ganze Zahl gegeben. Auch hier muss ich mir versagen in dieser Notiz auf die Bedeutung der abzuwerfenden Brüche ausführlicher einzugehen.

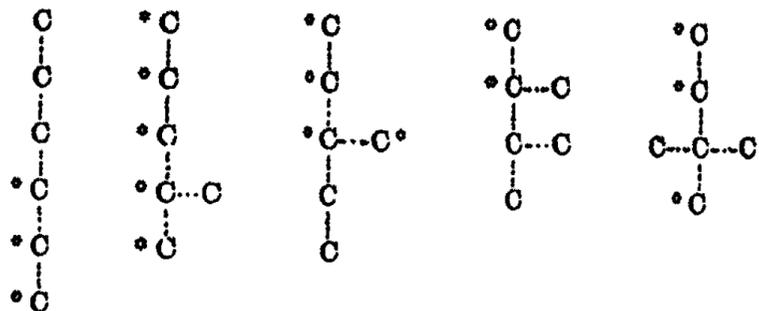
Können wir nun aber für eine beliebige Anzahl von Kohleatomen die kleinste Hauptkette berechnen, und können wir, von der grössten für n Atome möglichen Hauptkette zur kleinsten absteigend, zugleich von der kleinsten Seitenkette zur berechneten grössten Seitenkette und zur grössten Anzahl kleinster Seitenketten aufsteigen, und können wir ferner von der grössten Anzahl kleinster Seitenketten zur grössten Anzahl gleichzeitig vorhandener grösster Seitenketten vorschreiten, dann sind wir auch im Stande die Aufgabe zu lösen, alle einem Kohlenwasserstoff $C^m H^{2m+2}$ zu-

kommende Isomeren mit geradlinigen Seitenketten zu bestimmen. Wir können mit anderen Worten n in einer einzigen Kette (Kohlenstofflinie) enthaltenen Atome systematisch in ein geradliniges Netz (in eine Kohlenstofffläche) umsetzen, oder auch das Netz bis zur Kette abtackeln, ohne dass wir dabei bei einiger Aufmerksamkeit in die Gefahr gerathen, ein Glied doppelt aufzuführen oder eins zu übersehen.

In dieser Weise findet man bis zu C^{10}

$C^3 H^8$	$C^4 H^{10}$	$C^5 H^{14}$	$C^6 H^{20}$	$C^7 H^{30}$	$C^{10} H^{52}$
3	5	9	18	35	75

wie sie auch von Cayley (diese Berichte VIII, 1058) nach seiner Methode erhalten wurden. Von C^{10} an tritt aber eine neue Erzeugungsfunktion isomerer Kohlenwasserstoffe auf; es finden sich dann nämlich geradlinige Ketten von 8 und mehr Kohleatomen, welche ihrerseits wieder einer weiteren Verzweigung fähig sind. Es ist nun klar, dass die in den Kohlenwasserstoffen $C^n H^{2n+2}$ einem Kohleatom anhängenden geradlinigen Ketten nichts Anderes sind als die normalen Alkoholradikale $C^n H^{2n+1}$ und für jedes derselben entspricht die neue Erzeugungsfunktion der Anzahl der für dasselbe in Form von sekundären Alkoholradikalen möglichen Isomeren. Es kann aber jeder gesättigte Kohlenwasserstoff $C^n H^{2n+2}$ so viele Male in verschiedener Weise ein Atom H abgeben, d. h. er kann so viele isomere Alkoholradikale $C^n H^{2n+1}$ liefern, als er unter sich und zu den anderen unsymmetrisch gestellte Kohleatome enthält, welche nicht durch sämtliche Affinitäten an Kohlenstoff gebunden sind. Mittelst der mit * bezeichneten Kohleatome können z. B. die fünf isomeren Hexane $C^6 H^{14}$

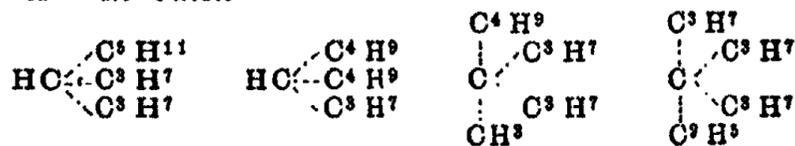


17 isomere Hexyle $C^6 H^{14}$ liefern und bis zu C^{10} ergeben sich die folgenden Erzeugungsfunktionen verzweigter Ketten:

$C^3 H^7$	$C^4 H^9$	$C^5 H^{11}$	$C^6 H^{13}$	$C^7 H^{15}$	$C^8 H^{17}$	$C^9 H^{19}$	$C^{10} H^{21}$
2	4	8	17	39	89	211	507

Mit Hilfe derselben können die möglichen Isomeren für die oberhalb C^{10} stehenden, gesättigten Kohlenwasserstoffe leicht ent-

wickelt werden. So befinden sich z. B. unter den 357 Duodekanen $C^{12}H^{26}$ die Glieder



welche vier Kohlenwasserstoffe weitere

$$\frac{8 \cdot 2 \cdot 3}{2} + \frac{2 \cdot 4 \cdot 5}{2} + \frac{2 \cdot 3 \cdot 4}{2} + \frac{2 \cdot 3 \cdot 4}{6} = 60 \text{ Isomeren}$$

erzeugen, worin 19 mit geradlinigen und 41 mit verzweigten Ketten.

Bei Problemen chemischer Statistik, wo mit jedem weiteren Gliede auch neue Functionen hinzutreten, kann eine Interpolationsformel, auch selbst dann, wenn letztere aus mehreren anderen vielgliedrigen Interpolationsformeln combinirt worden ist, das Gesetz des Vorschreitens der Reihe doch nicht in der Art scharf ausdrücken, dass man sich eine, wenn auch nahe liegende, Extrapolation erlauben dürfte. Mittelst der gegebenen Erzeugungsfunktionen für die Alkoholradikale können aber die mannigfachsten Probleme chemischer Statistik leicht gelöst werden. In erster Linie können wir damit die zahlreichen isomeren zweiwerthigen Kohlenwasserstoffe $C^n H^{2n}$ entwickeln. Schreiben wir die allgemeine Formel derselben $C^{n+1} H^{2(n+1)}$, so können wir diese in zwei Faktoren zerlegen $C^n H^{2n-1} + C^n H^{2n+1}$, oder allgemeiner in $C^n H^{2n-m} + C^n H^{2n+m}$, worin der zweite Faktor in so viele gleiche oder ungleiche Theile zerfällt, als m Einheiten enthält. Chemisch ausgedrückt, haben wir hiernach jeden zweiwerthigen Kohlenwasserstoff ohne freie Affinitäten so zu betrachten, als bestünde er aus einer Anzahl in einfacher Bindung ringförmig vereinigter Kohleatome, deren je zwei verfügbare Affinitäten theils durch H, theils — oder auch ganz — durch Alkoholradikale befriedigt sind.

Der einfachste Ring wäre hiernach die doppelte Bindung $\diagdown \text{CC} \diagup$.

Für C^n haben wir $n-1$ Ringe, an welche sich der Rest des Kohlenstoffs, in einwerthige Alkoholradikale systematisch vertheilt, anschliesst. Mit Beachtung der für ringförmige Bindungen möglichen Stellungsverschiedenheiten, ergeben sich nach dieser Methode die folgenden Zahlen für $\Sigma C^n H^{2n}$:

$C^3 H^6$	$C^4 H^8$	$C^5 H^{10}$	$C^6 H^{12}$	$C^7 H^{14}$	$C^8 H^{16}$	$C^9 H^{18}$	$C^{10} H^{20}$
2	5	10	25	56	139	338	852

und zwar erhält man die Termini mit grösster Leichtigkeit sogleich in Klassen und Unterklassen systematisch vertheilt.

Ausgehend von den isomeren $C^n H^{2n}$ können nun die isomeren Acetylene $C^n H^{2n-2}$ entwickelt werden, denn man kann die letz-

teran als $C^a H^{2a}$ betrachten, worin zwei Kohleatome, unter Abgabe von H^2 , nochmals unter sich verbunden sind. Der einfachste Fall wäre die dreifache Bindung der eigentlichen Acetylene $\cdots C \equiv C \cdots$

Für den Werth von $\Sigma C^a H^{2a-2}$ erhält man z. B.

$$\begin{array}{ccc} C^3 H^4 & C^4 H^6 & C^5 H^8 \text{ etc.} \\ 8 & 9 & 25 \end{array}$$

Zahlreiche naheliegende Probleme beziehen sich auf die Derivate der einwerthigen Alkoholradikale. Es ist ohne Weiteres klar, dass in einem Kohlenwasserstoff $C^a H^{2a+2}$ ein Atom H in eben so vielen verschiedenen Weisen durch eine einwerthige Gruppe ersetzt werden kann, als er im Stande ist ein Atom H in verschiedener Weise abzugeben, d. h. als er im Stande ist, isomere Alkoholradikale zu erzeugen. Mit Bezug auf die oben für $C^6 H^{14}$ veranschaulichte Entwicklung werden also auch 17 isomere Hexylalkohole und 17 denselben entsprechende Chlorüre, Amine, Cyanüre etc. möglich erscheinen. Die letzteren deuten auf 17 isomere Oenanthylsäuren $C^6 H^{12} \cdot CO^2 H$ und für diese berechnen sich nicht weniger als

$$2 \times \left(\frac{17}{2} + 8 + 4 + 2 \right) = 45 \text{ isomere zusammengesetzte Aether.}$$

Den 17 Oenantholen $C^6 H^{12} \cdot COH$ sind 15 Ketone isomer und den 17 Hexylaminen $NH^2 \cdot C^6 H^{12}$ entsprechen 15 secundäre, 7 tertiäre Amine und 3 Ammonium; ausserdem aber 153 Dihexylamine und 969 Trihexylamine, ganz abgesehen von den zahlreichen Isomeren dieser beiden letzteren mit anderen Alkoholradikalen. Von der Anwendung auf aromatische Kohlenwasserstoffe habe ich bereits früher (diese Berichte VIII, p. 1860) ein Beispiel gegeben.

Für die zweiwerthigen Alkohole und ihre Derivate können die Erzeugungsfunktionen sowohl von $C^a H^{2a+2}$ als auch von $C^a H^{2a}$ aus entwickelt werden und von letzteren aus gelangt man auch zu den Funktionen für die als einwerthig sich verhaltenden Radikale $C^a H^{2a-1}$ und zur Lösung der auf die Derivate derselben sich beziehenden Probleme.

Wenn ich mir erlaube, die chemische Statistik als neues Capitel in die Stöchiometrie einzuführen, so wollte ich auch zugleich andeuten, in welcher Form derartige Fragen systematisch und in allgemeinerer Weise beantwortet werden können. Ich muss es aber vorerst bei diesen Andeutungen bezüglich der Methode belassen; leicht würde es sein, durch in die Tausende gehende Zahlen Erstaunen zu erregen, aber ich darf hier natürlich nicht auf Resultate eingehen, wie sie unschwer durch Combination und Permutation errechnet werden können. Aber die Bemerkung kann ich nicht unterdrücken, dass es sehr fraglich ist, ob alle in solcher Weise errechneten und nach unseren heutigen Anschauungen möglich erscheinenden Verbindungen,

auch wirklich existenzfähig sind; doch auch dann, wenn dies nicht der Fall sein sollte, dürfen wir hoffen, dass die Erkenntniss allgemeinerer Gesetzmässigkeiten bezüglich der Existenzfähigkeit und der Synthese chemischer Verbindungen, uns die wirkliche Darstellung so vieler isomerer Verbindungen ersparen werde, in ähnlicher Weise wie wir bereits heute nicht mehr daran denken, die vielen zusammengesetzten Aether oder Amine etc. auch wirklich darzustellen.

Ein reichliches, auf chemische Statistik sich beziehendes Material, hat sich mir während mehrerer Jahre auf Spaziergängen und als Jean Paul'sches Mittel zum Einschlafen angesammelt. Absichtlich mache ich diese ganz persönliche Bemerkung, gerade um einzugehen, dass ich diese Beschäftigung nicht als eine ernsthafte, sondern als eine wissenschaftliche Spielerei betrachtete und dies ist auch der Grund, weshalb ich mich bisher nicht entschliessen konnte, darüber etwas zu veröffentlichen. Wenn ich nun heute diesen Zustand überwinde und mir erlaube anzudeuten, wie Probleme chemischer Statistik in einer den Postulaten des Chemikers sich anpassenden Weise gelöst werden können, so mag mir als Entschuldigung dienen, dass ein so hervorragender Mathematiker wie Cayley es nicht verschmäht hat, diesen Fragen seine Aufmerksamkeit zuzuwenden; aber man wird es auch entschuldigen, wenn ich mich damit begnüge, diese Methoden nur anzudeuten, und es vorerst nicht für geboten erachte, dem besprochenen Gegenstande eine ausführlichere Darlegung zu widmen.

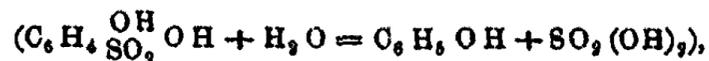
Florenz, 20. November 1875.

449. Jul. Post: Zur Frage der molekularen Umlagerungen.

(Eingegangen am 26. November.)

Von den verschiedenen Fällen sog. molekularer Umlagerungen sind besonders die in der Benzolreihe beobachteten interessant, weil in diesen eine Leichtbeweglichkeit der Molekularbestandtheile ihren Ausdruck findet, die sich von der Schwierigkeit, welche Benzolabkömmlinge im allgemeinen einem Austausch durch andere Atome oder Atomgruppen entgegensetzen, unterscheidet.

Ich habe zunächst im Anschluss an ähnliche Arbeiten Hübner's den am häufigsten beobachteten und an eine ganze Reihe gleichartiger Verwandlungen (z. B. der Sulfinaphtaline) der Bisulfibenzole erinnernden Fall untersucht: den Uebergang des Ortho- (häufig noch „Meta“ genannten) Sulphenols in die Paraverbindung. Das Experiment hat die naheliegende und bereits wiederholt angedeutete Vermuthung bestätigt, dass sich Orthosulphenol bei verhältnissmässig niedriger Temperatur mit Wasser in Phenol und Schwefelsäure umsetze,



dass darauf die Schwefelsäure von neuem substituierend auf das Phenol einwirke und wenn man sich wieder im ursprünglichen Verhältniss befindet, unzweifelhaft wieder Para- und Orthoverbindung liefere, d. h. so lange man die Zersetzungstemperatur der Orthosäure vermeidet. In den meisten Fällen wird nur Parasäure entstehen.

Es ist nicht richtig, anzunehmen, dass sich bei niedriger Temperatur nur Orthosäure bilde. Es ist mir auch bei sehr langsamer und mit Kühlung durch Eis vorgenommener Sulfurirung nicht gelungen, die Entstehung von reichlichen Mengen der Paraverbindung auszuschliessen. Ein Urtheil über die Menge der entstandenen Paraverbindung wird bei der Darstellung dadurch erschwert, dass das Kaliumsalz derselben in erheblichen Mengen von dem Orthokaliumsalz gelöst wird, und seiner Krystallgestalt nach nicht so verschieden von ihm ist, um eine Verwechslung unmöglich zu machen. Ich fand zuweilen kleine Krystalle des Parasalzes von solchen des Orthosulphenolkaliums umschlossen oder durchwachsen. Das einzige Mittel zur genauen Trennung beider besteht darin, die möglichst gross gezogenen Krystalle kurze Zeit an der Luft liegen zu lassen. Nur die des Orthosalzes verwittern und geben sich dadurch zu erkennen. Es hat sich ferner gezeigt, dass die Umwandlung der Ortho- in die Paraverbindung um so rascher von Statten geht, je höher man erhitzt und je concentrirter die auf einander einwirkenden Lösungen sind. Aber auch bei starker Verdünnung ist sie mit Sicherheit zu erkennen. Ebenso kann die vollständige Verwandlung bei verhältnissmässig niedriger Temperatur durch langandauernde Erwärmung vollzogen werden. Selbst beim Erwärmen von Orthosulphenol auf dem Wasserbade ist bei Gegenwart von Schwefelsäure die Bildung von Phenol deutlich am Geruche zu bemerken. Das Orthosulphenolkalium verwandelt sich selbst bei langer und hoher Erwärmung nicht.

Erhitzt man Orthosulphenolkalium im zugeschmolzenen Rohr mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure, so hat sich bei hoher Temperatur (200—250°) nach kurzer Zeit, bei niedriger (100°) nach längerer eine durchsichtige, rothbraune auf der fast farblosen Lösung der Salze schwimmende Oelschicht gebildet, die sich beim Oeffnen der Röhre durch den charakteristischen Phenolgeruch verräth. Sie wurde abgehoben, zu ihrer Kennzeichnung mit Bromwasser behandelt, die gebildete Verbindung durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen und wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Sie zeigte den unveränderlichen Schmelzpunkt von 92° und erwies sich durch ihren Bromgehalt als das erwartete Tribromphenol. Die früheren Angaben des Schmelzpunktes von Tribromphenol (95°) konnte ich nicht bestätigen.

Wurde das Phenol nicht aus der Röhre entfernt, sondern in demselben längere Zeit hindurch weiter und zwar hoch erhitzt, so verschwand es in concentrirten Lösungen wieder vollständig in verdünnten theilweise, es bildete sich im ersteren Falle eine einheitliche, dunkelrothe Flüssigkeit, in der sich ohne Zweifel neben dem gebildeten Kaliumsulfat und freier Schwefelsäure nun Parasulfphenol befand. Wiewohl dies schon aus dem bei der Darstellung jener Verbindung beobachteten Verfahren folgt, bin ich doch bemüht, das Vorhandensein der Paraverbindung auch in obiger Mischung nachzuweisen. Es macht diese Nachweisung dadurch einige Schwierigkeiten, dass Kaliumsulfat, dessen Gegenwart schwer zu vermeiden ist, ziemlich dieselbe Löslichkeit besitzt, wie das Parasulfphenolkalium.

Erhitzt man Orthosulfphenolkalium in concentrirter wässriger Lösung mit einer zur Zersetzung desselben unzureichenden Menge Schwefelsäure, mit anderen Worten Orthosulfphenol mit Ausschluss von freier Schwefelsäure, so geht die Abscheidung von Phenol weit schwieriger und langsamer von statten, sie lässt sich aber auch hier an dem nachher aus jenem gebildeten Tribromphenol (Schmp. 92°) nachweisen. Ein Versuch, bei dem das aus Paranitrosulfphenol gewonnene Paradiazosulfphenol, um die Stellung der Sulfgruppe zu erforschen, im zugeschmolzenen Rohr bei 150° längere Zeit mit absolutem Alkohol erhitzt, ausschliesslich Orthosulfphenol, keine Spur der Paraverbindung lieferte, machte es mir eine Zeit lang wahrscheinlich, dass die Umwandlung ohne Gegenwart freier Schwefelsäure überhaupt nicht stattfindet.

In gleicher Weise wird der Uebergang von α -Sulfnaphtalin in die β -Verbindung zu erklären sein. Ich bin damit beschäftigt, dies experimentell nachzuweisen.

250. Jul. Post ¹⁾ und Herm. Mehrrens ²⁾: Ueber die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Salze und Aether der drei isomeren Mononitrophenole, der mit α und β bezeichneten Dinitrophenole und der Pikrinsäure.

(Eingegangen am 26. November.)

Die (d. Ber. VII, 1322) angekündigte und näher besprochene Untersuchung über die chemischen und physikalischen Eigenschaften,

¹⁾ Ich bin gemeinsam mit Hrn. Frerichs in einer gleichartigen Untersuchung der drei Nitrobenzoesäuren begriffen. Dieselbe hat bislang unter anderen das bemerkenswerthe Resultat ergeben, dass die specifischen Gewichte derselben nicht gleich sind. Das der Metabenzoesäure beträgt 1,4721, das der Orthonitrobenzoesäure 1,5588, das der Paranitrobenzoesäure 1,5804. (Die Bestimmungen sind jedenfalls in der dritten Decimale noch genau.)

²⁾ Inauguraldissertation, Göttingen 1875.

namentlich der Krystallform, des Wassergehaltes, der Löslichkeit, des spezifischen Volums, der genauer bekannten Nitrophenole, ist jetzt zu Ende geführt. Wir bescheiden uns aber vorläufig nur einen kurzen Auszug der Thatsachen mitzutheilen, da eine ergiebiger Schlussfolgerung erst nach gleichartiger Durchforschung in anderen Reihen zu erwarten ist, und da genauere Methoden, die wir kürzlich gewonnen haben (z. B. bei der Bestimmung des spec. Gewichtes), vielleicht eine genauere Feststellung der fraglichen Eigenschaften gestatten werden.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden bei zwei verschiedenen Temperaturen (6°C. u. 15°C.) in der üblichen Weise und mit Berücksichtigung aller erforderlichen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt. Die Salze blieben jedesmal 6 Stunden lang mit dem Lösungsmittel in Berührung. Beim Eindampfen der Lösungen zersetzen sich nur die Silbersalze des bei 45°C. schmelzenden Orthonitrophenole, des bei 115°C. schmelzenden Paranitraphenols und des bei 114°C. schmelzenden α -Dinitrophenols, die übrigen Salze zeigten sich beständig. Von den eben erwähnten Silbersalzen wurde daher zur Erforschung ihrer Löslichkeit die Bestimmung des Metalls in der Lösung ausgeführt.

Die unzersetzten Salze wurden durch Erhitzen im Luftbad ihres Krystallwassergehaltes, sowie von etwa anhaftender Feuchtigkeit befreit und als wasserfreie Salze gewogen.

Bei den Krystallwassergehaltsbestimmungen wurden sämtliche Salze auf dem Filter mit Wasser und Alkohol behandelt, um vielleicht beigemengte Spuren von freier Säure, die etwa bei der Unkrystallisation der bekanntlich relativ leicht zersetzlichen Salze abgespalten waren, zu entfernen. Um die Salze vollkommen lufttrocken zu erhalten, ist jedes derselben für sich im Achatmörser zu äusserst feinem Pulver zerrieben, auf Fließpapier geschüttet, mit einer Glasglocke zugedeckt und vierzehn Tage lang der gewöhnlichen Zimmertemperatur 14 – 17°C. ausgesetzt worden.

Die so getrockneten Substanzen zeigten, 24 Stunden über Chlorcalcium gestellt, keine Gewichtsabnahme. Ueber Schwefelsäure blieben einige Salze beständig, andere hingegen verloren — mit oder ohne Farbenänderung — Krystallwasser. Im Luftbad von 80°C. bis auf 180°C. erhitzt, verloren alle wasserhaltigen Substanzen ihr Krystallwasser.

Zur Bestimmung des spec. Gewichtes musste, da die Salze der verschiedenen Nitrophenole entweder in Wasser oder in Alkohol sich lösten, eine Flüssigkeit aufgefunden werden, in der sämtliche Salze unlöslich waren. Das Toluol genügte diesen Anforderungen.

Aus 3 bei 20° vorgenommene Bestimmungen des spec. Gewichtes des letztern 1) 0.866, 2) 0.867, 3) 0.865 ergab sich als Mittel die Zahl 0.866.

Die Aether waren in Toluol löslich. Da wir zwei derselben in Wasser unlöslich, die übrigen aber äusserst schwer löslich fanden, so wurde die Substanz einmal an der Luft, das andere Mal in Wasser gewogen und daraus auf bekannte Weise das spec. Gewicht berechnet.

Um die Zunahme des sauren Charakters, die durch den jedesmaligen Eintritt neuer Nitrogruppen in das Phenol zu bemerken ist und in der Pikrinsäure bisher ihren Gipfelpunkt erreichte, in Zahlen ausdrücken zu können, haben wir ein Verfahren eingeschlagen, das auf der Anstreibung der Kohlensäure aus kohlensaurem Barium durch Säuren beruht. Alle 6 Verbindungen wurden in den genau berechneten Mengen, die ein Gramm Bariumcarbonat für sich beansprucht — jedes für sich —, in fein zerriebenem Zustande in geräumige Kolben gebracht.

In jedem der Kolben brachten wir 2 Liter Wasser, da unter tüchtigem Umschütteln und bei einer Temperatur von 20° C. diese Quantität Wasser genügte, sämtliche angewendeten Mengen Substanz vollständig in Lösung zu bringen.

Nach Lösung der Säuren brachten wir in jeden der Kolben ein Gramm chemisch reines Bariumcarbonat, setzten sie 8 Tage lang der gewöhnlichen Zimmertemperatur aus und filtrirten alsdann fast gleichzeitig die Lösungen von auf dem Boden der Kolben liegenden noch unzersetzten Bariumcarbonat in andere 6 Kolben ab.

1. Bestimmungen des spec. Gewichtes (bei 20° C.).

	Orthonitrophenol Schmelzp. 45° C.	Metanitrophenol Schmelzp. 96° C.	Paranitrophenol Schmelzp. 115° C.	Dinitrophenol α Schmelzp. 114° C.	Dinitrophenol β Schmelzp. 64° C.	Trinitrophenol Schmelzp. 123° C.
Ka	1.682	1.691	1.652	1.778	1.757	1.852
Ba	2.3301	2.343	2.322	2.439	2.406	2.518
Ag	2.661		2.652	2.755	2.733	2.816
	$C_6H_4(NO_2)OPh \left\{ \begin{array}{l} O \\ + H_2O \end{array} \right.$ 2.712	$C_6H_4(NO_2)OPbOH$	$C_6H_4(NO_2)OPbOH$ + 2H ₂ O	$C_6H_3(NO_2)_2OPbOH$ + 2H ₂ O	$C_6H_3(NO_2)_2OPbO$ $C_6H_3(NO_2)_2OPb \left\{ \begin{array}{l} O \\ + H_2O \end{array} \right.$	Neutral 2.831
Methyl- äther	(Schmelzp. 265°) 1.268	2.694	2.682	2.817	2.807	(Schmelzp. 64°) ²⁾ 1.408
			(Schmelzp. 51°) ¹⁾ 1.233	(Schmelzp. 88°) ²⁾ 1.341	(Schmelzp. 118°) 1.319	

1) Kekulé (Lehrbuch org. Ch. 3, 76) giebt den Schmelzpunkt zu 48° C. an.

2) Körner (Ann. Ch. u. Ph. 69, 236); Kekulé (Lehrb. org. Ch. 3, 77) giebt den Schmelzpunkt zu 85—86° C. an.

3) Kekulé (Lehrb. org. Ch. 3, 77); Cahours (Ann. Ch. u. Ph. 69, 238) geben den Schmelzpunkt zu 58—60° C. an.

Als eine Gesetzmässigkeit ergibt sich ohne weiteres aus vorstehende Tabelle: „Die spezifischen Gewichte der Salze und Aether der drei isomeren Mononitrophenole liegen nahezu bei einander, ebenso die der zwei isomeren Dinitrophenole α und β “.

2. Kristallwassergehalt.

	Orthonitrophenol Schmelzp. 45° C.	Metanitrophenol Schmelzp. 96° C.	Paranitrophenol Schmelzp. 115° C.	Dinitrophenol α Schmelzp. 114° C.	Dinitrophenol β Schmelzp. 64° C.	Trinitrophenol Schmelzp. 199° C.
Ka	+ H ₂ O ¹⁾	+ 2H ₂ O ²⁾	+ 2H ₂ O	+ H ₂ O	Wasserfrei	Wasserfrei
Ba	Wasserfrei	+ 2H ₂ O ³⁾	+ 8H ₂ O ³⁾	+ 4H ₂ O ⁷⁾	+ H ₂ O	+ 4H ₂ O
Ag	Wasserfrei	—	+ 2H ₂ O	+ H ₂ O	Wasserfrei	+ H ₂ O
	$C_6H_4(NO_2)OPb\}O$ $C_6H_4(NO_2)OPb\}O$ + H ₂ O	$C_6H_4(NO_2)OPbOH$ Wasserfrei ⁴⁾	$C_6H_4(NO_2)OPbOH$ + 2H ₂ O ⁵⁾	$C_6H_4(NO_2)_2OPbOH$ + 2H ₂ O	$C_6H_4(NO_2)_2OPb\}O$ $C_6H_4(NO_2)_2OPb\}O$ Wasserfrei	$C_6H_4(NO_2)_3O\}Pb$ $C_6H_4(NO_2)_3O\}Pb$ + H ₂ O ⁶⁾

¹⁾ Fritzsche (Ann. Ch. u. Ph. 110, 153) fand $\frac{1}{2}$ pCt. Wasserstoff.

²⁾ Orangefarbene feine Nadeln. Das Metanitrophenolkalium verändert sich weder an der Luft noch über Schwefelsäure. Bis 180° C. erhitzt, verliert es, dabei tief roth werdend, sein Kristallwasser.

³⁾ Gelbes kristallinisches Pulver. Ueber Schwefelsäure beständig, bis 140° C. erhitzt, sein Kristallwasser verlierend. Die Darstellung geschah durch doppelte Umsetzung und zwar durch Zusatz von Chlorbarium zur Lösung des reinen Metanitrophenolkaliums.

⁴⁾ Orangerother flockiger Niederschlag. Auf Zusatz von reinem essigsauren Blei zur verdünnten Lösung des reinen Metanitrophenolkaliums erhalten. Ueber Schwefelsäure unveränderlich. Im Luftbad bis 150° erhitzt, scheidet es vollkommen unverändert. Höher hinauf erhitzt, zersetzt es sich. Es ist wasserfrei.

⁵⁾ Fritzsche (Ann. Ch. u. Ph. 110, 169) behauptet, dass das Paranitrophenol nur eine schwache Säure sei, welche zwar aus kohlensauren Alkalien und Magnesia die Kohlensäure antreibt, kohlensaure Erdsalze aber selbst beim Kochen wenig oder gar nicht angreift.

⁶⁾ Fritzsche (Ann. Ch. u. Ph. 110, 168) hat verschiedene basische Bleisalze untersucht. Ein neutrales Salz konnte er nicht herstellen.

⁷⁾ Hübner u. Schneider (Inaug.-Diss.) Göttingen 1872) haben verschiedene Modificationen des α -Dinitrophenolbariums untersucht, die der Reihe nach mit 5, 6, 7 Mol. Wasser krystallisiren. Dies neutrale Salz wäre demnach die vierte aufgefunden Modification.

⁸⁾ Dumas (Ann. Ch. u. Ph. 52, 346) beschreibt verschiedene basische Salze. Ein neutrales konnte er nicht herstellen.

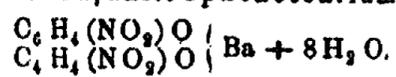
3. Löslichkeitsbestimmungen bei 6° C. und 15° C.

	Orthonitrophenol Schmelzp. 45° C.	Metanitrophenol Schmelzp. 96° C.	Paranitrophenol Schmelzp. 115° C.	Dinitrophenol α Schmelzp. 114° C.	Dinitrophenol β Schmelzp. 64° C.	Trinitrophenol Schmelzp. 122° C.
Ka	6° C. 15° C. 1 : 6.34 1 : 4.76	6° C. 15° C. 1 : 8.29 1 : 6.15	6° C. 15° C. 1 : 21.55 1 : 13.33	6° C. 15° C. 1 : 70.31 1 : 41.54	6° C. 15° C. 1 : 61.14 1 : 47.19	6° C. 15° C. 1 : 340.46 1 : 228.17
	1 : 108.45 1 : 70.403	1 : 57.57 1 : 46.62	1 : 97.03 1 : 75.73	1 : 320.5 1 : 200.9	1 : 604.83 1 : 558.83	1 : 176.55 1 : 119.38
Ba	1 : 907.11 1 : 725.59	—	1 : 475.19 1 : 303.73	1 : 235.39 1 : 270.03	1 : 309.29 1 : 288.62	1 : 170.09 1 : 113.09
	$C_6H_4(NO_2)OPb\{O\}$ $C_6H_4(NO_2)OPb\{O\}$ + H ₂ O 1 : 5096.63 1 : 4060.803	$C_6H_4(NO_2)OPbOH$ 1 : 9975.53 1 : 7406.17	$C_6H_4(NO_2)OPbOH$ + 2H ₂ O 1 : 6611.07 1 : 5719.06	$C_6H_4(NO_2)OPbOH$ + 2H ₂ O 1 : 1378.38 1 : 1260.24	$C_6H_4(NO_2)OPb\{O\}$ $C_6H_4(NO_2)OPb\{O\}$ 1 : 3425.54 1 : 2705.87	$C_6H_4(NO_2)OPb\{O\}$ $C_6H_4(NO_2)OPb\{O\}$ + H ₂ O 1 : 170.35 1 : 113.17
Methyl- äther	Unlöslich	—	1 : 13342.92 1 : 13923.07	1 : 4257.65 1 : 3362.39	Unlöslich	1 : 2094.44 1 : 1673.02

4. Krystallmessungen

(ausgeführt durch Herrn Dr. Arzruni im mineralogischen Institut des Professors P. Groth in Strassburg).

b. Paranitrophenolbarium.



Krystallmessung.

Winkelmessung.	Beobachtet.	Berechnet.
* ∞ P : 0 P	96° 18'	—
* ∞ P : ∞ P	52° 36'	—
* + P $\frac{2}{3}$: 0 P	92° 7'	—
+ P $\frac{2}{3}$: ∞ P	165° 55'	166° 36'.

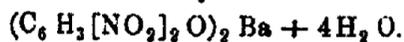
Daraus ergibt sich das Axenverhältniss:

$$a : b : c = 2.0887 : 1 : 4.4487$$

und die Axenschiefe:

$$\beta 104^\circ 20' 30''.$$

[Die mit einem * bezeichneten Winkel sind zur Berechnung benutzt worden.]

b. α -Dinitrophenolbarium.

Krystallsystem: Monoklinisch.

Beobachtete Formen.

 ∞ P, P ∞ , + 2 P 2.

Winkel.	Gemessen.	Berechnet.
* ∞ P : ∞ P	120° 31'	—
* P ∞ : ∞ P (vorn)	111° 31'	—
* P ∞ : P ∞	148° 32'	—
P ∞ : ∞ P (hinten)	84° 14'	84° 24'.

[Die mit * bezeichneten Winkel sind zur Berechnung benutzt worden.]

Aus den Winkeln stellt sich das Axenverhältniss heraus:

$$a \text{ (Klinodiagonale)} : b \text{ (Orthodiagonale)} : c \text{ (Verticalaxe)} = 0.59494 : 1 : 0.29325, \text{ und die Axenschiefe } \beta = 106^\circ 8'.$$

Die optische Untersuchung ergab: Axenebene (Ebene der optischen Axen) senkrecht zur Symmetrieebene; erste Mittellinie fast senkrecht zur Basis.

5. Bestimmung der Kohlensäuremenge, welche durch jedes der 6 Nitrophenole ausgetrieben wird.

Die Gewichte der Rückstände von kohlensaurem Barium bei der Behandlung der wässrigen Lösungen der 6 Nitrophenole in der oben beschriebenen Weise mit diesem Salze, bildeten für die schwächste bis zur stärksten Säure die folgende Reihe:

1. Metanitrophenol (Rückstand 0.6512 Grm. Ba CO₃)
2. Orthonitrophenol (Rückstand 0.4352 Grm. Ba CO₃).
3. Paranitrophenol (Rückstand 0.3951 Grm. Ba CO₃).
4. Dinitrophenol β (Rückstand 0.3501 Grm. Ba CO₃).
5. Dinitrophenol α (Rückstand 0.3237 Grm. Ba CO₃).
6. Trinitrophenol (Rückstand 0.2826 Grm. Ba CO₃).

Um uns von der Richtigkeit der eben angegebenen Zahlen zu überzeugen, wurde der Bariumgehalt auch in allen 6 entstandenen Nitrophenol-Bariumsalzen bestimmt und auf Bariumcarbonat berechnet:

Metanitrophenol, Rückstand 0.6512 Grm. Ba CO ₃ .	Gefunden.	Berechnet.
Gelöst 0.3471	-	-
0.9983	=	99.83 pCt. 100pCt.
Orthonitrophenol, Rückstand 0.4352 Grm. Ba CO ₃ .		
Gelöst 0.5637	-	-
0.9989	=	99.89 - 100 -
Paranitrophenol, Rückstand 0.3951 Grm. Ba CO ₃ .		
Gelöst 0.6044	-	-
0.9995	=	99.95 - 100 -
Dinitrophenol β , Rückstand 0.3501 Grm. Ba CO ₃ .		
Gelöst 0.6488	-	-
0.9989	=	99.89 - 100 -
Dinitrophenol α , Rückstand 0.3237 Grm. Ba CO ₃ .		
Gelöst 0.6765	-	-
1.0002	=	100.02 - 100
Trinitrophenol, Rückstand 0.2826 Grm. Ba CO ₃ .		
Gelöst 0.7165	-	-
0.9991	=	99.91 - 100 -

Demnach ergibt sich die folgende Reihenfolge:

1. Metanitrophenol (Schmelzp. 96° C.), treibt unter den gegebenen Verhältnissen Kohlensäure in geringster Menge aus.
2. Orthonitrophenol (Schmelzp. 45° C.),
3. Paranitrophenol (- 115° C.),
4. Dinitrophenol β (- 64° C.),
5. Dinitrophenol α (- 114° C.),
6. Trinitrophenol (- 122° C.), treibt unter den gegebenen Verhältnissen Kohlensäure in grösster Menge aus.

451. W. Augustin und Jul. Post: Zur Frage über den Einfluss von im Benzol vorhandenen Substitutionsbestandtheilen bei dem Eintritt neuer Gruppen.

(Eingegangen am 26. November.)

In einer früheren Mittheilung (Diese Ber. VI, 397) wurde die auffallende Thatsache besprochen, dass im Phenol die Nitrogruppe und die ihrer Natur ganz entgegengesetzte Amidogruppe die weitere Ersetzung ein und desselben Wasserstoffatoms zu begünstigen schienen. Sowohl das bei 45° schmelzende Nitrophenol, wie auch das vom Schmelzpunkt 115° führten, wenn man in ihnen ein Wasserstoffatom durch die Sulfigruppe ersetzte, das Nitrosulphphenol darauf in die Amidoverbindung überführte, zu anscheinend denselben Körpern, welche man erhielt, wenn man gleich die entsprechenden Amidophenole sulfurirte; anscheinend weil es bislang nicht gelang die Identität mit der erforderlichen Schärfe nachzuweisen. Die Amidosulphphenole liefern keine sehr gut ausgeprägten Salze, sie sind schwer löslich in Wasser, zersetzten sich zum Theil beim Eindampfen der Lösungen, so dass auch keine besonders genauen Löslichkeitsbestimmungen vorgenommen werden konnten. Wir haben nun letztbin versucht die Entscheidung der gedachten Frage durch Ueberführung der Amidosulphphenole mit Hilfe der Diazoirung in die entsprechenden Chlorsulphphenole zu ermöglichen. Die Chlorsulphphenole gestatten jedenfalls eine bequeme Vergleichung. Die Versuche sind noch nicht ganz beendet, aber im folgenden mitgetheilt da der eine von uns nicht in der Lage ist dieselben fortzusetzen und da nebenbei einige interessante Beobachtungen in verwandter Richtung gemacht wurden. Aus denselben Grunde wird eine andere noch nicht ganz abgeschlossene Versuchsreihe besprochen werden, welche die Beeinflussung einer Nitro- beziehungsweise Amidogruppe auf eine neuereintretende Sulfigruppe erforschen soll, für den Fall, dass sich ausser der Nitro- beziehungsweise Amidogruppe im Benzol an Stelle des Hydroxyds (wie es bei den oben erwähnten in der Phenolreihe angestellten Versuchen der Fall war), ein anderer Bestandtheil nämlich Brom befindet. Durch die Ansicht Hübner's (diese Ber. VIII, 873), die Amidogruppe sei, was die fragliche Beeinflussung betrifft, durch die Verbindung mit Schwefelsäure, welche ja vor dem Eintritt der Sulfigruppe stattfindet, der Nitrogruppe gleichartig geworden, war es von besonderem Interesse zu untersuchen, ob auch bei solchen bereits einmal substituirten Amidoderivaten, bei denen man, wie z. B. bei Bromanilin, Nitramidobenzol, Nitrobenzoesäure einen geringeren oder vielleicht gar keinen Einfluss der Schwefelsäure auf die Amidogruppe erwarten musste, die fragliche Erscheinung eintrat. Es ist uns gelungen den Versuch für das Orthobromnitrobenzol (Schmelzp. 40°) durchzuführen, die wün-

schenswerthe Bestätigung der nur durch den Wassergehalt eines Salzes festgestellten Thatsache der Identität wird bereits ausgeführt¹⁾.

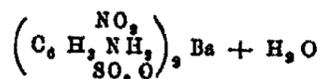
Zur Verwandlung der Amidosulfphenole in die entsprechenden Chlorsulfphenole²⁾ wurde das Nitrosulfphenolbarium aus dem bei 45° schmelzenden Nitrophenol sehr bequem dadurch gewonnen, dass man die noch mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure vermischte und verdünnte Säure mit Bariumchlorid versetzte, das Bariumsulfat abfiltrirte, darauf durch Neutralisation der Lösung mit Ammoniak das schwerlösliche Salz als grüngelben, krystallinischen Niederschlag fällte.

Aus der Lauge desselben konnte durch weiteres Eindampfen eine organische Verbindung nicht erhalten werden. Es scheint demnach in der That nur ein Nitrosulfphenol zu entstehen.

Das Bariumsalz wurde direct mit Zinn und Salzsäure behandelt. Aus der gebildeten Amidosäure erhielten wir durch Behandlung mit salpetriger Säure nach dem Vorgange von Bennowitz³⁾ in quadratischen oder oblongen (nicht rhombischen), die Länge von 0,0001 Meter nicht überschreitenden Tafeln die Diazoverbindung. Ebenso beschaffen war das aus sulfurirtem Paraamidophenol (bei der Sulfurirung wurde ebenfalls nur ein Amidosulfphenol erhalten) dargestellte Diazosulfphenol.

Die durch Sulfurirung des Orthoamidophenols und die durch

¹⁾ Auch die Prüfung des Einflusses der Nitro- beziehungsweise Amidogruppe bei Gegenwart einer Amidogruppe scheint zu glücken. Es ist Hrn. Behrens und mir bereits gelungen, das Orthonitranilin (Schmelzp. 67°, diese Ber. VII, 1815) zu sulfuriren. Wir liessen Pyroschwefelsäure mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade auf Orthonitrobenzanilid (Schmelzp. 94° C.) einwirken. Die Reaction verlief ohne merkliche Zersetzung. Dem in bekannter Weise gebildeten Bariumsalz kam laut Barium-, Schwefel- und Wasserbestimmung die Formel



zu. Es krystallisirt in kleinen, derben, gelben Nadeln, die sich in Wasser ziemlich leicht lösen. Ein gleiches Verhalten zeigte die ebenfalls in gelben, derben Nadeln krystallisirende freie Säure. Auch das Metanitramidobenzol scheint das gleiche Verfahren zu gestatten.

Als Beitrag zur Lösung derselben Frage habe ich zusammen mit Hrn. Stuckenberg die beiden bekannteren Monoamidophenole, wie bereits früher Morse, in Gestalt ihrer Monobenzoylverbindungen nitriert. Wir sind damit beschäftigt aus diesen Verbindungen die Benzoylgruppe fortzunehmen, dieselben dann zu amidiren, um darauf durch Vergleich mit den beiden bekannten Diamidophenolen zu erkennen, ob bei der Nitrirung die gleichen Wasserstoffatome ersetzt wurden, wie bei der Nitrirung der Nitrophenole selbst. Auch die beiden Diamidophenole, sowie die denselben entsprechenden Nitramidophenole wurden benzoylirt und dann nitriert, um durch die nun daraus darzustellenden Mononitrodiamido- beziehungsweise Triamidophenole den Einfluss der im Phenol bereits vorhandenen drei Bestandtheile auf neu eintretende erkennen zu können.

²⁾ Inauguraldissertat. Göttingen 1876.

³⁾ Journ. f. pr. Chem. N. F. VIII, 52.

Sulfurirung und darauf folgende Amidirung des Orthonitrophenols erhaltenen Säuren krystallisiren so gut, dass eine krystallographische Messung unternommen wurde.

Dieselbe, an besonders ausgewählten Krystallen ausgeführt, ergab für die

			
zuerst genannte	M \ T	für die zuletzt genannte Verbindung	
M:T =	86° 36' 30"	M:T =	83° 10' 10"
M:P =	98° 13' —	M:P =	84° 3' 40"
T:P =	98° 9' 20"	T:P =	97° 23' 50"

Aus den verschiedenen Resultaten dürfen wir aber dennoch nicht auf die Verschiedenheit der beiden Säuren schliessen, weil wir auch an den Winkeln der Krystalle aus ein und derselben Darstellung scheinbare Schwankungen von nahezu 1° beobachteten. Die Krystalle sind nämlich nicht von vollkommenen Ebenen, sondern von wellig gebogenen, theilweise auch schwach gekielten oder gefurchten Flächen begrenzt, so dass sie das Licht sehr unregelmässig reflectiren. Die Diazoderivate beider Säuren erhielten wir in stark glänzenden, farblosen Nadeln. Beide zersetzten sich bedeutend leichter, als die aus Paranitrophenol dargestellten und lieferten mit Wasser schon in der Kälte eine tiefbraune, stark färbende Flüssigkeit.

Ein Versuch, die Diazoverbindungen behufs Ueberführung in Jodsulphphenol mit Jodwasserstoffsäure zu ersetzen, scheiterte, die Jodwasserstoffsäure reducirte die Diazo- wieder zu den Amidoverbindungen.

Alkoholische Salzsäure wirkte nur bei der Behandlung in zugeschmolzenen Röhren ein. Auch dabei bildeten sich reichliche Mengen eines braunschwarzen Nebenproduktes, welches durch wiederholtes Eintrocknen und Auslaugen des pulverisirten Rückstandes mit Alkohol aus dem mit Kali neutralisirten Produkte zu entfernen war.

Die Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel für das Chlorwasserstoffgas bewirkte keinen glatteren Verlauf der Reaction.

Die Lösung der uns beschäftigenden Frage soll durch Reinigung (häufigere Umkrystallisation) der bereits gewonnenen Chlorsulphphenolkaliumsalze erstrebt, gleichzeitig durch Benzoylirung resp. Acetylirung der Amidosulphphenole versucht werden.

Bei der Darstellung von Bromnitro- und Bromamidosulphbenzolen aus Parabromnitrobenzol (Schmp. 126°) und Orthobromnitrobenzol (Schmp. 41°) wurde die schwierigere Sulfurirung der Paraverbindung in zugeschmolzenen Röhren (mit der 10fachen Menge Pyroschwefelsäure bei 120°) vorgenommen.

Wir stellten folgende Salze dar:

Sulfiparabromnitrobenzolbarium $(C^6H^3BrNO^2SO^3)^2Ba + 5H^2O$ gelbliche, biegsame Nadeln. Verliert über Schwefelsäure $3\frac{1}{2}$ Mol. H^2O .

Sulfiparabromnitrobenzolcalcium $(C^6H^3BrNO^2SO^3)^2Ca + 6\frac{1}{2}H^2O$ farblose, schiefwinkelige Prismen. Das bei 180° getrocknete Salz zieht, wie das vorige, begierig Wasser an.

Sulfiparabromnitrobenzolkalium $C^6H^3BrNO^2SO^3K$. Blassgelb, glanzlose Nadeln, welche bei 180° noch keine Zersetzung erleiden.

Das Sulfiparabromnitrobenzol krystallisiert in zarten, glänzenden, farblosen Nadeln.

Es liefert mit Zinn und Salzsäure erwärmt:

Sulfiparabromamidobenzol in milchweissen, biegsamen Nadeln oder farblosen, verlängerten, sechseitigen Tafeln, je nachdem es rasch oder langsam krystallisierte.

Salze dieser Säure haben wir bis jetzt noch nicht dargestellt, da sich die Lösung der uns beschäftigenden Frage in der Orthoreihe (s. u.) leicht ausführbar erwies.

Wesentlich leichter als in der Parareihe erhielten wir nach beiden Methoden die Sulfioorthobromamidobenzole.

Orthobromnitrobenzol wurde mit der $3\frac{1}{2}$ -fachen Menge Pyroschwefelsäure 4 Stunden lang im Wasserbade erwärmt, das Produkt mit viel Wasser verdünnt, filtriert und durch Sättigen mit Kalkmilch etc. von der überschüssigen Schwefelsäure befreit.

Sulfioorthobromnitrobenzolcalcium $(C^6H^3BrNO^2SO^3)^2Ca + 2H^2O$ braune, spiessige Nadeln. Verliert über Schwefelsäure kein Krystallwasser. Bei 175° getrocknet ist es hygroskopisch.

Sulfioorthobromnitrobenzolbarium $(C^6H^3BrNO^2SO^3)^2Ba + H^2O$ mattglänzende, hellgelbe Blättchen. Ueber 190° zersetzlich.

Sulfioorthobromnitrobenzolkalium $C^6H^3BrNO^2SO^3K$ lebhaft glänzende, blassgelbe Blättchen. Ueber 200° zersetzlich.

Sulfioorthobromnitrobenzol krystallisiert mit (wahrscheinlich 1 Mol.) Wasser, wird durch 6stündiges Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure auf 150° noch nicht zersetzt, mit Zinn und Salzsäure im Wasserbade erwärmt giebt es:

Sulfioorthobromamidobenzol $C^6H^3BrNH^2SO^3H$, farblose, derbe Nadeln oder unregelmässige sechseitige Prismen. Wir wollen dasselbe zum Unterschied von der auf umgekehrten Wegen erhaltenen und mit β bezeichneten Verbindung: α -Sulfioorthobromamidobenzol nennen.

α -Sulfiorthobromamidobenzolkalium $C^6H^3BrNH^2SO^3Ka$
 $+ H^2O$. Verlängerte, sechsseitige Tafeln von mittlerer
 Löslichkeit. Es verliert über Schwefelsäure Wasser.

Das Bariumsalz dieser Säure krystallisiert so undeutlich, dass wir
 auf seine Untersuchung verzichteten.

Durch Erwärmen von Orthobromanilin (Schmelzp. $31-31,5^\circ$)
 mit überschüssiger Pyroschwefelsäure im Wasserbade bis (nach $\frac{1}{2}$ —1
 Stunde) die Bildung von Schwefigsäureanhydrid bemerkbar wurde,
 erhielten wir — neben geringen Quantitäten eines chinonähnlichen
 Körpers (Schmelzp. $186-187^\circ$) eine sehr befriedigende Ausbeute an

β -Sulfiorthobromamidobenzol $C^6H^3BrNH^2SO^3H$.
 Derbe Nadeln oder braune, wahrscheinlich trikline Tafeln. Das Barium-
 salt dieser Säure ist sehr leicht löslich und krystallisiert in undeutlichen,
 glanzlosen Blättchen, welche schon bei Zimmertemperatur verwittern.
 Ebensovienig individualisiert ist das Calciumsalz.

β -Sulfiorthobromamidobenzolkalium $C^6H^3BrNH^2SO^3Ka$
 $+ H^2O$. Blassgelbe, meist regulär sechsseitige Tafeln von
 mittlerer Löslichkeit. Verliert über Schwefelsäure Wasser.
 Mithin identisch mit α -Sulfiorthobromamidobenzolkalium.

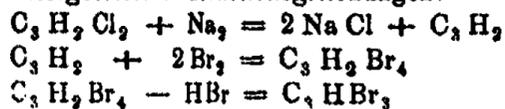
Somit scheinen auch die auf den beiden verschiedenen Wegen
 enthaltenen Sulfiorthobromamidobenzole völlig übereinzustimmen. —
 Eine weitere Vergleichung zur Bestätigung dieser Thatsache, sowie
 die Entscheidung darüber, ob bei der Sulfurirung der Bromnitro- und
 Bromamidobenzole nur die beschriebenen Sulfisäuren entstehen,
 oder ob in den Lagen derselben sich noch isomere Säuren befinden,
 wird im hiesigen Laboratorium ausgeführt.

Universitätslaboratorium Göttingen, November 1875.

452. A. Pinner: Mittheilung über das Crotonchloral.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

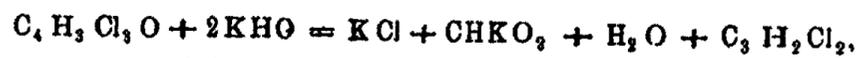
Vor mehreren Wochen habe ich in diesen Berichten (S. 1282) in
 einer kurzen Notiz angezeigt, dass ich aus dem Zersetzungsprodukt
 des Crotonchlorals, dem sogen. Dichlorallylen, mittelst Natrium den
 Kohlenwasserstoff in grösserer Menge dargestellt, durch Einleiten in
 Brom das Tetrabromid desselben erhalten und endlich durch Kali-
 lauge aus dem Tetrabromid durch Abspaltung von HBr das Tri-
 bromid rein dargestellt und analysirt habe. Nach den durch beson-
 dere Versuche festgestellten Reaktionsgleichungen:



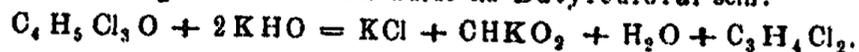
sollte der Körper C_3HBr_3 vorliegen. Allein ich habe trotz aller Sorgfalt, die namentlich auf die Bestimmung des Wasserstoffs verwendet worden war, stets Zahlen erhalten, welche genau der Formel $C_3H_3Br_3$ entsprachen. Bei weiterer Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffs, die freilich noch nicht zum Abschluss gediehen ist, und über die ich später noch zu berichten gedenke, stellte sich immer mehr heraus, dass der Kohlenwasserstoff selbst die Zusammensetzung C_3H_4 und nicht C_3H_3 besitze und dass er sehr wahrscheinlich mit dem gewöhnlichen Allylen identisch sei. Ich habe schliesslich, um das Verhältniss des Kohlenstoffs zum Wasserstoff in ihm zu erforschen, den Kohlenwasserstoff direct durch den Verbrennungsapparat geleitet und das Verhältniss von C zu H wie 3:4 gefunden.

Da demnach dem Kohlenwasserstoff die Formel C_3H_4 zukam, musste auch, weil obige Zersetzungsgleichungen durch den Versuch constatirt worden waren, dem sogen. Dichlorallylen die Formel $C_3H_4Cl_2$, und nicht wie bisher $C_3H_3Cl_2$, zugeschrieben werden. Und in der That habe ich bereits in der erwähnten Notiz einige Analysen publicirt, welche auf die Zusammensetzung $C_3H_4Cl_2$ passen, während der Wasserstoff als um 1.7 pCt. zu hoch gefunden worden wäre, wenn es $C_3H_3Cl_2$ zusammengesetzt wäre.

Da jedoch das Dichlorallylen in derselben Reaction aus dem Crotonchloral entsteht, wie das Chloroform aus dem gewöhnlichen Chloral, nur dass ausser der CO-Abspaltung noch HCl eliminiert wird:



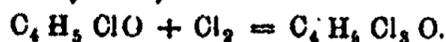
so musste, sobald diesem Zersetzungsprodukt die Zusammensetzung $C_3H_4Cl_2$ zukommen würde, auch das sogen. Crotonchloral eine um 2H reichere Verbindung sein, als bisher angenommen worden ist, d. h. das sogen. Crotonchloral würde ein Butylchloral sein:



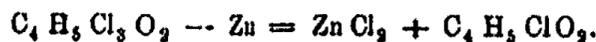
Als Hr. Krämer und ich im Jahre 1870 das Crotonchloral zuerst darstellten, fanden wir bei allen Analysen desselben und bei denen seiner nächsten Derivate den Wasserstoff so hoch, dass wir in unserer ersten Mittheilung die Frage offen liessen, ob wir Crotonchloral oder Butylchloral in Händen hätten (vergl. Berichte III. 386). Aus theoretischen Gründen, weil wir nämlich die Entstehung von Butylchloral durch Chlorirung des Aldehyds uns nicht zu erklären vermochten, entschieden wir uns für das erstere, und als später durch die Einwirkung von Zink auf das Oxydationsprodukt des neuen Chlorals, auf die sogen. Trichlorcrotonsäure, die Monochlorcrotonsäure erhalten worden war, welche bekanntlich von Hrn. Sarnow eingehend studirt worden ist und sowohl selbst als in allen ihren Derivaten gut stimmende Zahlen lieferte, ja sogar bei der Reduction mit-

telst Natriumamalgam Crotonsäure gab, da galt es uns als festgestellt, dass das neue Chloral Crotonchloral sei und trotz aller Analysen ist dasselbe als solches von der gesammten chemischen Welt anerkannt worden.

Durch meine späteren Untersuchungen und zwar vornehmlich durch den oben erwähnten Kohlenwasserstoff mussten die alten Zweifel wieder aufleben und ich war genöthigt, für die Entstehung von Butylchloral durch die Einwirkung von Chlor auf den Aldehyd der Aethylreihe nach einer Erklärung zu suchen. Nachdem jedoch unter den Nebenprodukten des sogen. Crotonchlorals der Monochlorcrotonaldehyd aufgefunden war (s. Ber. S. 1322), nachdem ferner nachgewiesen war, dass derselbe mit Leichtigkeit Brom addirt, lag der Gedanke nahe, das vermeintliche Crotonchloral sei nichts anderes als das Additionsprodukt von Chlor zum Monochlorcrotonaldehyd, und daher ein Trichlorbutylaldehyd:



Nach dieser neuen Auffassung würde die Darstellung von Monochlorcrotonsäure aus der Trichlorbuttersäure (früher Trichlorcrotonsäure) keine Schwierigkeiten mehr bieten. Die Einwirkung des Zinks würde dann keine eigentlich reducirende, d. h. Wasserstoff resubstituierende, sondern lediglich eine Chlor entziehende sein:



Um diese neue Auffassung durch den Versuch zu stützen, habe ich sowohl das Chloral als auch die Säure in der Weise darzustellen gesucht, dass eine Addition von Chlor zu constatiren war, andererseits habe ich sowohl dem Chloral als der aus ihm resultirenden Säure zwei Atome Chlor zu entziehen gesucht in einer Reaction, bei welcher jeder Gedanke an Reduction ausgeschlossen war.

Vorausschicken möchte ich noch, dass ich nochmals zuerst reines Chloral analysirt habe und folgende Zahlen gefunden habe:

	Theorie für $C_4 H_5 Cl_3 O.$	Versuch.	Theorie für $C_4 H_5 Cl_3 O.$
C	27.35 pCt.	26.87 pCt.	27.66 pCt.
H	2.85 -	3.00 -	1.71 -

Die ersten Analysen (1870) hatten ergeben:

C	27.28 pCt.	27.56 pCt.	26.98 pCt.
H	2.82 -	3.07 -	2.49 -

ebenso hatte das Chloralhydrat ergeben:

	Theorie für $C_4 H_5 Cl_3 O + H_2 O.$	Versuch.	Theorie für $C_4 H_5 Cl_3 O + H_2 O.$
C	24.81 pCt.	24.84 pCt.	C 25.06 pCt.
H	3.62 -	3.70 -	H 2.61 -

und die durch Oxydation daraus entstandene Säure:

Theorie für $C_4 H_5 Cl_2 O_2$.		Versuch.	Theorie für $C_4 H_5 Cl_2 O_2$.	
C	25.07 pCt.	25.32 pCt.	C	25.33 pCt.
H	2.61 .	2.51 .	H	1.58 .

Meine Versuche zur Feststellung der Zusammensetzung des aus Aldehyd erhaltenen Chlorals waren folgende:

1) In ca. 10 Grm. nicht ganz reinen Monochlorcrotonaldehyd, die mir noch zur Verfügung standen, wurde unter Abkühlung Chlor hineingeleitet. Der Monochlorcrotonaldehyd rauchte ganz schwach und dieselbe schwache Salzsäureentwicklung dauerte auch während des Chloreinleitens fort. Im Uebrigen wurde das Chlor mit Begierde aufgenommen und nach ca. 20—30 Minuten entwich das Chlor unabsorbirt. Das Reactionsprodukt, ca. 16 Grm., wurde nun der Destillation unterworfen. Es begann bei 159° zu sieden, der grössere Theil ging zwischen 163 — 164° über. Das sogen. Crotonchloral (jetzt Butylchloral) siedet bei 163 — 164° . Die ersten Tropfen des Destillats erstarrten durch Wasseranziehung im Kühlrohr und das gesammte Destillat besass alle Eigenschaften des sogen. Crotonchlorals. Mit Wasser zusammengebracht erstarrt es nach kürzester Zeit zu den charakteristischen Blättchen des Hydrats und in der Analyse lieferte es folgende Zahlen:

Theorie für $C_4 H_5 Cl_2 O$.		Versuch.	Theorie für $C_4 H_5 Cl_2 O$.	
C	27.35 pCt.	27.48 pCt.	C	27.66 pCt.
H	2.85	3.50 .	H	1.71 .

2) In 12 Grm. Monochlorcrotonensäure, welche Hr. Sarnow mir freundlichst zur Verfügung stellte, wurde Chlor eingeleitet. Durch Einstellen des Gefässes in ein auf etwas über 100° erhitztes Oelbad wurde die Säure während der Operation geschmolzen erhalten. Das Chlor durchstrich nur eine dünne Schicht der Säure und wurde nicht vollständig absorbirt, weshalb das Einleiten des Gases 2 Stunden hindurch in langsamem Strome fortgesetzt wurde. Da die Monochlorcrotonensäure sehr leicht sublimirt, so bekleideten sich alsbald die aus dem Oelbade hervorragenden Theile des Gefässes mit einem Netzwerk von Krystallen, welche der Chlorirung entgingen. Das Reactionsprodukt, welches ca. 5 Grm. Chlor aufgenommen hatte, wurde der Destillation unterworfen und siedete zwischen 225 — 235° (Monochlorcrotonensäure siedet zwischen 212 — 215° , die sogen. Trichlorcrotonensäure zwischen 225 — 230°). Das Destillat, welches schwach rauchte erstarrte nach einiger Zeit und lieferte folgende Zahlen:

Theorie für $C_4H_5Cl_2O_2$.		Versuch.		Theorie für $C_4H_5ClO_2$.	
C	25.07 pCt.	28.18 pCt.	28.57 pCt.	C	39.83 pCt.
H	2.61 -	2.75	2.94	H	4.15 -

Das Produkt war demnach noch stark mit Monochlorcrotonsäure verunreinigt und bei der geringen Menge und den nahe liegenden Siedepunkten war eine Reindarstellung der dreifach gechlorten Buttersäure kaum zu erwarten. Im Uebrigen jedoch zeigte die Substanz in jeder Weise die Eigenschaften der aus dem sogen. Crotonchloral durch Oxydation erhaltenen Säure.

3) Reines sogen. Crotonchloral wurde zum Zwecke der Entchlorung mit pulverförmigem Silber behandelt. Diese Reaction ergab kein Resultat, weil bis 140° das Silber gar nicht einwirkte und über 140° die Gesamtmenge des Chlorals in schwarzes Harz verwandelt wurde. Da jedoch schon früher die Reduction des Chlorals keine befriedigenden Resultate ergeben hatte, wurden die Versuche, bei denen das Chloral als Ausgangspunkt diente, verlassen.

4) Die sogen. Trichlorcrotonsäure (20 Grm.) wurde mit der nöthigen Menge pulverförmigen Silbers einige Stunden im offenen Gefäß auf ca. 160° erhitzt und die Masse mit heissem Wasser ausgezogen. Beim Erkalten schied sich aus der Lösung neben schwarzem Oel ein in den charakteristischen Blättchen der Monochlorcrotonsäure krystallisirender Körper aus, der nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt der Monochlorcrotonsäure (96°) zeigte und folgende Zahlen in der Analyse ergab:

Theorie für $C_4H_5ClO_2$.		Versuch.	
C	39.83 pCt.	40.32 pCt.	
H	4.15 -	4.52 -	
Cl	29.46 -	29.84 -	

Nach den Ergebnissen dieser Versuche glaube ich mich zu dem Schluss berechtigt, dass in der That das Produkt der Einwirkung von Chlor auf Acetaldehyd nicht Crotonchloral, sondern Butylchloral ist und dass die Reaction in der Weise verläuft, dass zuerst Monochlorcrotonaldehyd entsteht und dieser zwei Atome Chlor hinzuaddirt.

In welcher Weise der Monochlorcrotonaldehyd aus dem Acetaldehyd sich bildet, darüber sollen Versuche, die augenblicklich im Gange sind, entscheiden. Es ist nämlich möglich, dass zuerst die von Wurtz beobachtete Verbindung von Aldehyd und Chloracetyl entsteht und diese dann H_2O abspaltet. Jedoch habe ich für diese Auffassung noch keine Beweise beizubringen. Die Resultate meiner Versuche nach dieser Richtung hin sollen demnächst mitgetheilt werden. Ebenso bin ich noch mit dem weiteren Studium des nun Butylchloral

zu nennenden Körpers, wie mit den Versuchen zur synthetischen Darstellung anderer Chlorale beschäftigt.

Ich darf jedoch nicht unerwähnt lassen, dass Hr. Judson in diesen Berichten (III, 782) eine Anzahl von Salzen und Aethern der Trichlorbuttersäure (Trichlorcrotonsäure) beschrieben hat, bei deren Analyse er den Wasserstoff für die neue Formel viel zu niedrig, für die alte um 2 H ärmer um ca. 0.4—0.5 pCt. zu hoch gefunden hat. Beim sogen. Dichlorallylen, d. h. bei dem Dichlorpropylen $C_3H_4Cl_2$, habe ich bereits in meiner vorigen Notiz nachgewiesen, dass die gefundene Menge Wasserstoff von Hrn. Judson zu niedrig angegeben worden ist. Ich hoffe später alle Stoffe, deren veröffentlichte Analysen noch Schwierigkeiten für die nunmehrige Formel des neuen Chlorals darbieten, von Neuem darzustellen und ihre Zusammensetzung durch die Analyse constatiren zu können.

Berlin, Laboratorium der Königl. Thierarzneischule.

453. V. Merz: Nochmals über das Titan.

(Eingegangen am 1. December.)

Zu meiner letzten Mittheilung über den obigen Gegenstand ergibt sich eine nothwendige Genauerstellung.

Aus einem Briefe des Hrn. Prof. Wartha ersehe ich, dass er Titanpräparate seiner Zeit von Hrn. Prof. Städeler und zwar als angeblich ganz rein und von mir stammend erhalten hat.

Ich habe natürlich keinen Grund, an der vollkommenen Richtigkeit dieser Angabe zu zweifeln. Selbstverständlich konnte es mir auch früher nicht in den Sinn kommen, Hrn. Prof. Wartha mit Bezug auf die Anschaffung der Titanpräparate Vorwürfe zu machen, und war eben nur gemeint, dass ich für die Reinheit von Präparaten, die ich nicht direct mitgetheilt habe, auch nicht garantiren kann.

Zürich, November 1875.

454. O. Wallach und Wein. Hoffmann: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf substituirte Amide einbasischer Säuren.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 2. December.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ haben wir schon mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf substituirte Säureamide durch doppelten Austausch von Sauerstoff gegen Chlor eigenthümliche Chloride entstehen, deren wichtigste Repräsentanten wir zum Gegenstand der Untersuchung wählten. Während nun das Produkt, welches durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzanilid gebildet wird, sehr beständig ist und leicht rein erhalten werden konnte, bot die Untersuchung anderer Amide, wie z. B. des Acetanilids und Acetäthylamids nach derselben Richtung hin sehr grosse Schwierigkeiten dar, an deren Ueberwindung wir, wie das Folgende zeigen soll, seitdem gearbeitet haben.

Acetanilid und Phosphorpentachlorid.

Wie wir in unserer ersten Mittheilung über diesen Gegenstand schon erwähnten, gelingt es durch Einwirkung von fein zerriebenen Phosphorpentachlorid auf ganz reines und trockenes Acetanilid ein Acetanilidchlorid zu gewinnen und zwar am besten, wenn man die Reaction unter Durchschütteln beider Substanzen, aber mit möglichster Vermeidung von Erwärmung einleitet. Es entstand dann unter sehr geringer Salzsäureabspaltung eine hellgelbe, vollständig flüssige Masse, welche sich nach längerem Stehen in der Kälte ganz mit schönen Krystallnadeln — dem neuen Chlorid — durchsetzt. Durch Absaugen der äusserst unbeständigen Krystalle auf einer porösen Platte konnte ein Material gewonnen werden, aus dessen Studium mit Sicherheit hervorging, dass sich zuerst nach der Gleichung

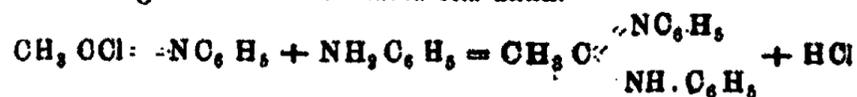
$$\text{CH}_3 \text{CONH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5 + \text{PCl}_5 = \text{CH}_3 \text{CCl}_2 \text{NHC}_6 \text{H}_5 + \text{POCl}_3$$

ein Amidchlorid gebildet habe, welches sehr schnell in das Imidchlorid $\text{CH}_3 \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5$ übergeht, von letzterem konnten auch stimmende Analysen erreicht werden; aber andere Beweise für die Existenz dieses letzteren Körpers waren noch wünschenswerth.

Um diese beizubringen haben wir auf das trockene Chlorid trockenes Anilin in geringem Ueberschuss einwirken lassen. Die Reaction ist sehr heftig und von bedeutender Temperaturerhöhung begleitet. Nach dem Erkalten wird die Masse steinhart und löst sich klar in Wasser auf. Aus der wässrigen Lösung fällen Alkalien eine Base als dicken, weissen Niederschlag. Wenige Mal aus heissem Alkohol umkrystallisirt ist dieselbe vollständig rein und bildet büschel-

¹⁾ Diese Berichte VIII, 318.

förmig gruppirte, lange, farblose Nadeln, welche bei 132° schmelzen. Der Schmelzpunkt sowohl als auch scharf stimmende Analysen zeigten, dass die in ganz glatter Art und quantitativer Menge entstandene Base Aethenyldiphenylamid sei, welches aus dem Chlorid nur auf folgende Weise entstanden sein kann.



Auch an ihren sonstigen Eigenschaften konnte die Aethenylbase leicht erkannt werden.

Unsere früher gemachte Voraussetzung¹⁾, dass man aus den Imidchloriden die ganze Reihe der von A. W. Hofmann zuerst entdeckten Basen müsse darstellen können, findet durch diesen Versuch also ihre vollständige Bestätigung.

Dennoch glaubten wir uns überzeugen zu müssen, dass in dem angewandten Chlorid nicht schon die erwähnte Base vorgebildet erhalten war. Zu dem Zweck haben wir einen Theil desselben Chlorids, welches zur Einwirkung des Anilin diente, mit Wasser in Berührung gebracht. Dabei findet eine lebhafte Zersetzung statt, es scheidet sich ein allmählich erstarrender Körper aus, der nach einmaligem Umkrystallisiren bei 113° schmilzt und sich auch sonst in jeder Beziehung wie Acetanilid verhält. In der von dem Acetanilid abfiltrirten Flüssigkeit, in welcher ursprünglich vorhandenes Aethenyldiphenylamid sich vorfinden müsste, sind gewöhnlich allerdings noch sehr geringe Mengen des salzsauren Salzes basischer Körper zu finden, deren Auftreten aus dem weiter unten Mitgetheilten seine Erklärung findet, das Hauptprodukt ist indess Acetanilid und es liegen bei der Zersetzung des Chlorids mit Wasser im wesentlichen dieselben Verhältnisse vor, welche für die Rückbildung von Benzanilid aus Benzanilidchlorid und Wasser schon früher von uns ausführlich erörtert sind.

Nachdem diese Versuche es ausser Zweifel gesetzt hatten, dass aus Acetanilid und PCl_5 in erwähnenswerther Menge zunächst nur Acetanilidchlorid gebildet wird, war es von Wichtigkeit, diese Thatsache mit der von uns und auch von Lippmann²⁾ gemachten Beobachtung in Einklang zu bringen, dass durch Einwirkung von PCl_5 auf Acetanilid bei etwas höherer Temperatur direct Aethenyldiphenylamin entstehen kann.

Zunächst müssen wir in Bezug auf diese Reaction der Angabe von Lippmann entgegenzutreten, bei Einwirkung von 1 Mol. PCl_5 auf 1 Mol. Acetanilid werde nur die Hälfte des Phosphorpentachlorid aufgebraucht. Wir haben die Reaction unter den verschiedensten Bedingungen — in der Kälte und bei sofortiger Anwendung höherer

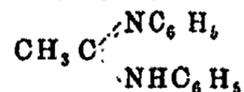
¹⁾ L. c. p. 814.

²⁾ Diese Berichte VII, 542.

Wärmegrade — ausgeführt, (natürlich wandten wir aber die Materialien in fein vertheiltem Zustand an) haben jedoch nie diese Beobachtung machen können; das Phosphorpentachlorid wurde immer vollständig aufgebraucht. Aufmerksamere Beobachtung kann es indess nicht entgehen, dass die Einwirkung in mehreren Phasen verläuft. Anfangs bildet sich eine durchsichtige, hellgelbe Flüssigkeit, dann bei weiterem Erwärmen findet lebhaftere Salzsäureabspaltung statt, die Flüssigkeit färbt sich mehr und mehr, und als Endprodukt resultirt ein dunkel rothbrauner, zäher Syrup. Destillirt man von diesem im Vacuum das gleichzeitig entstandene Phosphoroxychlorid ab, so hinterbleibt nach dem Erkalten eine harte, glasartig spröde Masse, welche sich in Wasser fast vollständig auflöst, und aus der mit Alkali eine Base in amorphem Zustande sich niederschlägt. Aus dieser kann erst durch sehr oft wiederholtes Lösen in Säure und Fällen mit Ammoniak richtig schmelzendes Aethenyldiphenyldiamin in sehr kleinen Mengen gewonnen werden.

Dass bei Anwendung von Anilin- oder Anilinsalzhaltigem Acetanilid diese Verbindung als Reactionsprodukt in einiger Menge entstehen kann, ist nach dem, was erst über die Einwirkung von Anilin auf Acetanilidchlorid gesagt wurde, vollständig verständlich und bedarf gar keiner weiteren Erklärung. Wir haben uns aber stets eines auf das sorgfältigste gereinigten Materials zu unseren Versuchen bedient und dass dann die Reaction, welcher die Base ihre Entstehung verdankt, keine einfache sein kann, leuchtet ein.

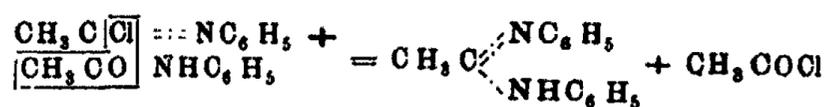
Die Bildung des Aethenyldiphenylamid



durch directe Zersetzung des Chlorids $\text{CH}_3\text{CCl} \equiv \text{NC}_6\text{H}_5$ ist überhaupt kaum denkbar. Wir hielten es indess doch für angezeigt, das Verhalten jenes Imidchlorid für sich zu studiren: zunächst nur zu dem Zweck, uns davon zu überzeugen, ob und auf welche Weise die Aethenylbase aus demselben entstehen könne, denn dass sie bei sorgfältigen Darstellungen im Chlorid selbst nicht schon enthalten ist, wurde oben gezeigt.

Auf Thonplatten im Exsiccator möglichst von den Mutterlaugen befreites Acetanilidchlorid wurde für sich der trocknen Destillation unterworfen. Es fand dabei augenscheinlich eine heftige Reaction statt und bei genügender Erhöhung der Temperatur ging in die Kühlröhre ein erstarrender, gelb gefärbter Körper über, welcher sich in Wasser löste. Ammoniak fällte aus der Lösung einen harzigen Niederschlag, aus dem durch vielfach wiederholtes Fällen auch Aethenyldiphenylamid, aber wieder nur in äusserst spärlichen Mengen gewonnen werden konnte.

Auch dieser Versuch verdeutlicht demnach, dass jene Verbindung nicht aus dem Acetanilidchlorid allein stammt; wohl aber ist in diesem Fall ihr Auftreten aus der gleichzeitigen Anwesenheit einer gewissen Menge von Acetanilid erklärbar, welche dem so schwer zu reinigenden und durch Feuchtigkeit so leicht zersetzlichen Chlorid sehr wohl beigemischt sein kann. Die Möglichkeit, dass aus einem Gemenge dieser beiden Verbindungen Aethenyldiphenylamid entsteht, zeigt uns die Gleichung:



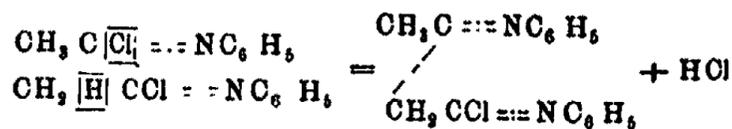
Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, haben wir dem Acetanilidchlorid bei der Destillation etwa 1 Mol. Acetanilid zugesetzt. So erhielten wir auch thatsächlich eine namhaft grössere Ausbeute an der Aethenylbase und gleichzeitig war in der Vorlage etwas Acetylchlorid nachweisbar. Glatt verläuft die Reaction auch in diesem Fall keineswegs. Man darf aber doch wohl annehmen, dass bei der directen Bildung des Aethenyldiphenylamid aus Acetanilid und PCl_5 ein derartiger Vorgang stattfindet, zumal wenn man weniger als 1 Mol. PCl_5 auf 1 Mol. Acetanilid einwirken lässt. Daneben ist ferner die Annahme nicht ganz unstatthaft, dass ein kleiner Theil des Acetanilids durch die bei der Reaction auftretende HCl unter Anilinbildung verseift wird und letzteres dann als Veranlassung zur Bildung der Base mit vorhandenem Acetanilidchlorid giebt.

Nach den eben besprochenen Versuchen hatte nun die Frage: was entsteht beim Erhitzen des Acetanilidchlorid? an Interesse nur noch gewonnen.

Wir haben darum möglichst trockenes Acetanilidchlorid in einem vor dem Zutritt feuchter Luft geschützten Reagensrohr in einem Schwefelsäurebad erhitzt. Das Chlorid schmilzt noch unter 50° zu einer schwach gefärbten Flüssigkeit. Erhitzt man wenig höher, so beginnt eine schwache Salzsäureentwicklung; in diesem Moment haben wir durch schnelles Abkühlen den Körper einer weiteren Reaction entzogen. Der Inhalt des Rohrs war nun merklich verändert. Das Chlorid hatte sich zum grössten Theil in das salzsaure Salz einer Base verwandelt. Letzteres wurde in Wasser gelöst, von ausgeschiedenem Acetanilid abfiltrirt und das Filtrat alkalisch gemacht. Es fällt dann die neue Base zuerst in Oeltröpfchen aus, welche schnell krystallinisch erstarren. Aus Alkoholäther umkrystallisirt stellt diese Verbindung kleine, wasserhelle oder schwachgelb gefärbte, glasglänzende Prismen dar, welche bei $116-117^\circ$ unter Bräunung schmelzen.

Vollständige und gut stimmende Analysen der freien Base, sowie ihres Platinsalzes führten zu der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClN}_2$. Eine Base

dieser Formel kann man sich aus Acetanilidimidchlorid nur in folgender Weise entstanden denken:



Es hat demnach eine sehr merkwürdige Synthese aus 2 Mol. Acetanilidchlorid stattgefunden¹⁾.

Die Base kann natürlich bequemer und zwar in grossen Mengen erhalten werden, wenn man nicht das trockne Chlorid, sondern das directe, ohne Anwendung von Wärme gebildete Reactionsprodukt zwischen Acetanilid und PCl_5 sehr schwach und kurze Zeit erhitzt.

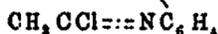
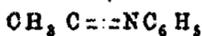
Die Salze der Base scheinen schwer zu krystallisiren. Das salpetersaure Salz fällt in Oeltröpfchen aus, welche unter dem Exsiccator zu einem Syrup eintrocknen. Beim wiederholten Umkrystallisiren aus Alkohol, sowie beim Erhitzen mit Wasser, zersetzt sich die Base unter Bildung von Acetanilid.

Am bemerkenswertheiten ist das Verhalten der Verbindung $\text{C}_{16} \text{H}_{14} \text{ClN}_2$ beim Erhitzen für sich.

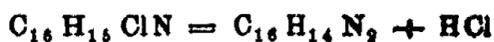
Wir sind dabei genau verfahren wie bei dem Erhitzen des Chlorids $\text{C}_8 \text{H}_8 \text{ClN}$. Die Base schmilzt bei 117° zu einer klaren Flüssigkeit, welche sich bei weiterer Wärmezufuhr zusehends dunkler färbt. Zwischen $140\text{--}150^\circ$ tritt dann plötzlich eine heftige Reaction ein. Kühlt man jetzt die dunkelbraun gewordene Masse ab, so wird sie fest und besteht nun aus dem in Wasser löslichen salzsauren Salz einer neuen Base, welche durch Alkali amorph mit gelbrother Farbe fällt und ein amorphes Platinsalz liefert.

Diese Base ist chlorfrei und identisch mit den Hauptprodukten, welche wir, wie erst angedeutet, durch directes Erhitzen eines Gemenges von Acetanilid und Phosphorpentachlorid oder auch durch directes starkes Erhitzen des Acetanilidchlorid erhielten. Da die Base und ihre Verbindungen bisher nur amorph von uns erhalten werden konnten, liess sich eine sichere Reinigung nicht vornehmen. Man sollte durch den beschriebenen Vorgang die Bildung der Verbindung $\text{C}_{16} \text{H}_{14} \text{N}_2$ erwarten, gemäss der Gleichung:

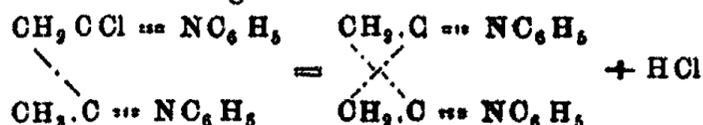
¹⁾ Die Art der Bindung, welche durch das Zusammentreten der zwei Chloridmoleküle hervorgerufen wird, geben wir mit Vorbehalt. Vorläufig ist uns die hier gegebene Verkettung wahrscheinlicher, als z. B. die ebenfalls mögliche



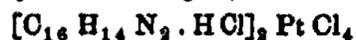
u. a. deshalb, weil das Benzimidchlorid $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{CClNC}_6 \text{H}_5$ beim Erhitzen keine Base giebt, sondern, wie wir früher zeigten, sich unzersetzt destilliren lässt.



oder wenn man sich aufgelöster Formeln bedienen will:

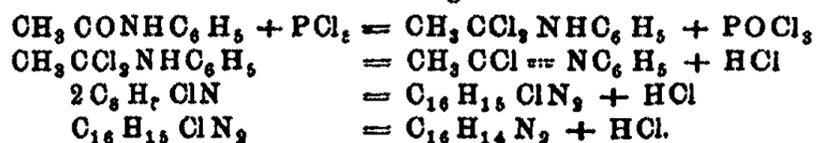


Die Analyse des Platinsalzes ergab im Mittel von dreizehn Bestimmungen 21 pCt. pt statt 22.4 pCt., welche die Formel



verlangt und C-, H-, Cl-Bestimmungen zeigten Abweichungen innerhalb ähnlicher Grenzen; es muss also eine Controlle dieser vorläufig wahrscheinlichsten Formel vorbehalten bleiben.

Eine Base von gedachter Zusammensetzung beansprucht natürlich ein ganz besonderes Interesse, denn man hätte in ihr den ersten Repräsentanten einer durch Wasserentziehung aus einem substituirten Säureamid entstandenen Verbindung und das letzte Glied einer Reihe von Körpern, welche man, von dem Acetanilid ausgehend, durch folgende scharf getrennt verfolgbare und für das Auge in äusserst eleganter Weise darstellbare Reactionen gewinnen kann:



Acetäthylamid ($CH_3.CONHC_6H_5$) und Phosphorpentachlorid.

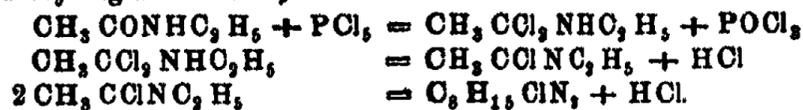
Das Acetäthylamid, welches zu den nachstehenden Versuchen in Verwendung kam, stellten wir uns durch Einwirkung von wässrigem Aethylamin auf Essigäther und nachherige Destillation dar. Die Reaction wurde durch tropfenweise Einwirkung von 1 Mol. Amid auf 1 Mol. Phosphorpentachlorid ausgeführt. Es entweicht viel Salzsäure, aller Chlorphosphor wird verbraucht und das Reactionsprodukt ist, wenn zu starke Temperaturerhöhung vermieden wurde, eine fast farblose Flüssigkeit. Unterwirft man diese im Vacuum aus dem Wasserbade der Destillation, so erhält man ein im Wesentlichen aus $POCl_3$ und etwas PCl_5 bestehendes Destillat. Ein braunrother, im Wasser leicht löslicher Syrup bleibt im Rückstand.

Die Klarstellung der Natur dieses Körpers war mit nennenswerthen Schwierigkeiten verbunden. Schliesslich leiteten uns einige Beobachtungen zu der Erkenntniss, dass jenes syrupartige, auch bei monatelangem Stehen über Schwefelsäure nicht erstarrende Produkt aus dem salzsauren Salz einer chlorhaltigen Base bestehe. Wir

stellten uns nun aus der von den Phosphorverbindungen möglichst befreiten Masse ein Platinsalz dar. Letzteres liess sich durch Umkrystallisiren leicht reinigen. Es bildet dann prachtvoll ausgebildete Krystalle des monoklinen Systems¹⁾.

Zahlreiche und scharf stimmende Analysen ergaben für das Salz die Formel $[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClN}_2 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$.

Danach unterliegt es keinem Zweifel, dass die Reaction zwischen Acetäthylamid und PCl_5 , analog derjenigen zwischen Acetanilid und PCl_5 , folgendermassen²⁾ verläuft:



Die Acetäthylamidchloride selbst haben wir bis jetzt wegen ihrer grossen Löslichkeit in Phosphoroxychlorid und den gewöhnlichen trocknen Lösungsmitteln noch nicht isoliren können. Ebenso wenig gelang es aber, die freie Base $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClN}_2$ rein zu gewinnen. Fügt man festes Aetzkali zu einer wässrigen Lösung des salzsauren Salzes, welches das eben beschriebene Platinsalz liefert, so scheidet sich alsbald eine starke Base ölförmig ab. Diese wird jedoch bei der Destillation zum Theil zersetzt und selbst die fast farblos übergegangenen Antheile gaben bei der Analyse keine klaren Zahlen; letztere wurden auch nicht besser, als die Base in ihr Platinsalz zurückverwandelt wurde. Weder die analytischen Zahlen, noch der Habitus der Krystalle stimmten mit dem erst gewonnenen Salz überein; wir hatten es augenscheinlich mit einem unreinen Produkt zu thun und zwar, wie die Analysen zeigten, mit einem chlorärmeren als der Base $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClN}_2$ entspricht. Wir haben daher, um einer Zersetzung dieses Körpers bei der Abscheidung aus seinem Salz möglichst vorzubeugen, sehr verdünnte Lösungen des Chlorhydrats mit Barytwasser im Ueberschuss zersetzt und dann die Base mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Entfernung des Chloroforms hinterblieb eine nicht unangenehm, eigenthümlich theearartig riechende Flüssigkeit von stark basischen Eigenschaften. Die so mit aller Vorsicht abgeschiedene Base in einen für die Analyse geeigneten Zustand zu bringen ist uns indess bis jetzt auch nicht gelungen; ihr Platinsalz zeigte einen Gehalt von durchschnittlich 27.5 pCt. Pt, während die Formel



25.93 pCt., die Formel $(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$ 28.67 pCt. verlangt. Obgleich die ausgeführten Analysen ziemlich gut untereinander

¹⁾ Hr. Bodewig hat die Güte gehabt die Krystalle, an deren möglichst genauer Kenntniss uns lag, zu messen. Eine Zeichnung und die Daten, welche sich auf die Messung beziehen, werden wir in den Annalen mittheilen.

²⁾ Um das erwähnte Auftreten von PCl_5 zu erklären, muss natürlich eine nebenlaufende, aber, wie es scheint, unwesentliche Reaction angenommen werden.

stimmten, bleibt also, bis auf weitere Untersuchungen, nur die Annahme möglich, dass hier ein Gemenge vorlag.

Nachdem aber das ursprüngliche Vorhandensein der chlorhaltigen Base $C_8H_{15}ClN_2$, sowie die Leichtigkeit, mit welcher dieselbe Chlor abgibt, constatirt war, lag die Vermuthung nahe, durch energischeres Behandeln mit KOH würde wenigstens die Base $C_8H_{15}ClN_2$ sich leicht in die Base $C_8H_{14}N_2$ überführen lassen. Der Versuch sollte uns jedoch sehr bald eines Anderen belehren.

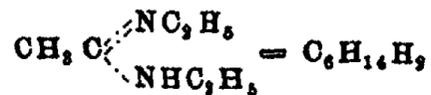
Die aus dem erwähnten Rohprodukt der Reaction zwischen Acetylamid und PCl_5 mit KOH abgeschiedene, noch stark chlorhaltige Base wurde mit festem Kali schwach erwärmt. Dabei tritt unter Abscheidung von KCl eine heftige Reaction ein. Führt man die Operation mit einem Thermometer aus und controllirt den Siedepunkt der Flüssigkeit vor und nach der Operation, so kann man ein Fallen desselben von ungefähr 220° auf 170° wahrnehmen.

Digerirt man nach Verlauf der ersten heftigen Reaction die trockne Base noch einige Zeit mit festem KOH auf dem Wasserbade, so erhält man eine nun vollständig ohne Zersetzung destillirende Flüssigkeit, deren Siedepunkt sich zwischen $165-168^\circ$ einstellt.

Die neue Base ist wasserhell, ölig, mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether, sie riecht und reagirt sehr stark basisch, ihre wässrige Lösung fällt die meisten Metallsalze und ein Ueberschuss der Base löst das gefällte Aluminiumoxydhydrat wieder auf.

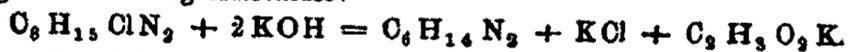
Eine Analyse des Körpers im freien Zustande ergab mit Sicherheit die unerwartete Formel $C_8H_{14}N_2$ und diese Zusammensetzung wurde durch die Analyse des schön krystallisirenden Platinsalzes $[C_8H_{14}N \cdot HCl]_2PtCl_4$ controllirt.

Demnach unterliegt es keinem Zweifel, dass wir es hier mit dem ersten Repräsentanten einer Aethenylbase der Fettreihe zu thun haben, einem Aethenyldiäthylamimid.



welches also dem Aethenyldiphenylamimid, von dem erst die Rede war, in seiner Zusammensetzung vollständig entspricht.

Was die Entstehung dieser Verbindung aus der obigen chlorhaltigen Base betrifft, so giebt über die Möglichkeit derselben uns folgende Gleichung Aufschluss:



Die Bildung von essigsaurem Kalium neben Chlorkalium bei der Zersetzung der chlorhaltigen Base mit KOH konnte dann auch leicht nachgewiesen werden. Wie aber der Mechanismus der Reaction verläuft, ob nicht doch die Base $C_8H_{14}N_2$ als isolirbares Zwischenpro-

dukt bei derselben auftritt, das werden erst weitere Versuche klarlegen.

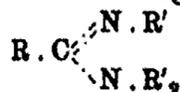
Jedenfalls ist, so hoffen wir, schon durch das hier vorläufig Mitgetheilte dazu beigetragen, unsere Kenntnisse über die Vorgänge, welche zwischen substituirten Säureamiden und Phosphorchlorid stattfinden, wesentlich zu erweitern. Die bis jetzt erhaltenen Resultate unter allgemeine theoretische Gesichtspunkte zusammenzufassen erscheint aber nicht eher zweckmässig, als bis noch weitere Analogieversuche die in dem Vorstehenden gegebene Auffassung von der Constitution der beschriebenen neuen und merkwürdigen Körper bestätigt haben. Zu dem Zweck sind bereits Arbeiten begonnen, bei welchen namentlich auch Amide der Ameisensäurereihe Berücksichtigung finden werden; denn die Kenntniss von dem Verhalten dieser letzteren muss, wie leicht einzusehen ist, besonderen Werth für die Ableitung bestimmter theoretischer Verhältnisse haben.

455. O. Wallach: Ueber Amidine.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 2. December.)

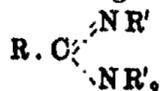
Im Anschluss an die in der vorhergehenden und auch schon in früheren Abhandlungen mitgetheilten Versuche, möchte ich einige Bemerkungen über die Basen von der allgemeinen Formel



jetzt schon hier Platz greifen lassen.

Wir können, wie jetzt hinlänglich bewiesen ist, diese Körper uns durch eine einfache Reaction stets abgeleitet denken von Säureamiden beliebiger Art.

Aus $\text{R} \cdot \text{CONR}'$, (wo R oder R' Wasserstoff, oder ein beliebiges Kohlenwasserstoffradical bedeutet) wird durch Wechselwirkung mit Phosphorpentachlorid $\text{R} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{NR}'$, beziehungsweise $\text{R} \cdot \text{CCl} \equiv \text{NR}'$ erzeugt und daraus durch Einwirkung von Aminen

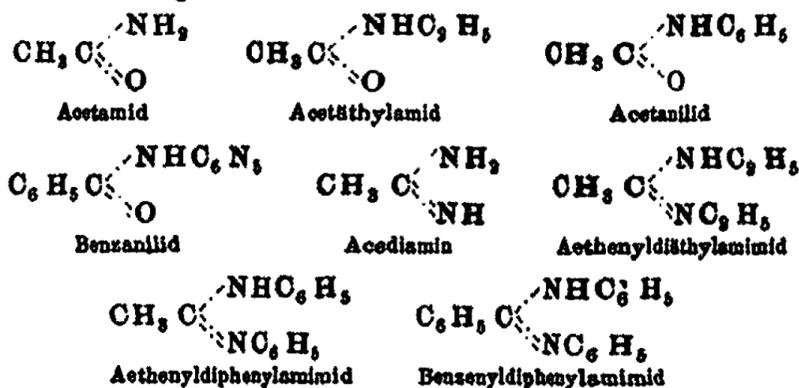


Jedem Säureamid entspricht also eine Reihe von Basen, welche aus dem ersteren entstanden gedacht werden können durch Ersetzung von O durch NR' .

Damit erhalten alle diese Körper eine ganz bestimmte Stellung im chemischen System, nämlich als Derivate der Säureamide und

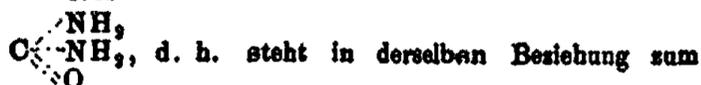
um hieran zu erinnern, möchte ich die grosse Gruppe der Basen von der obigen allgemeinen Formel mit dem Namen Amidine bezeichnen.

Nach dieser Auffassung ist das Strecker'sche Acediamin das einfachste dem Acetamid zugehörige Amidin u. s. f., wie die folgende Zusammenstellung klar verdeutlicht:



Dasselbe gilt aber auch für die zweibasischen Säuren. So ist

das Guanidin $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{NH}_2 \\ \nearrow \text{NH}_2 \end{array}$, das Amidin des Carbamids:



Harnstoff wie das Acediamin zum Acetamid

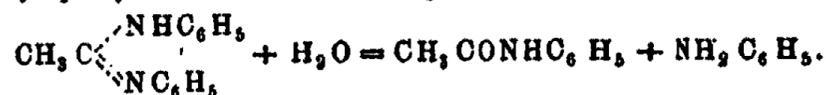
In diesem Fall sind die nahen Beziehungen der Amidine zu den Säureamiden auch schon seit längerer Zeit dargelegt, denn wir wissen, dass sich Guanidine durch Einwirkung von Aminen auf Sulfoharnstoffe darstellen lassen¹⁾, also durch Austausch von S gegen (NR). In neuester Zeit ist ferner durch A. Bernthsen²⁾ im hiesigen Laboratorium nachgewiesen worden, dass auch Sulfamide einbasischer Säuren in Berührung mit Ammoniak sich in Amidinbasen verwandeln; er erhielt so Phenylacediamin aus Thioalphaltoluyamid und NH₃. Die Verknüpfung der Amidine mit den Säureamiden ist also durch mehr als eine Reaction gegeben. Die in ihren Einzelheiten verfolgte Reaction von Phosphorpentachlorid gegenüber Säureamiden scheint mir diesen Zusammenhang aber erst als einen einfachen und allgemein gültigen an das Licht gezogen zu haben; ein Umstand, der die vorstehende Betrachtung an dieser Stelle rechtfertigen mag.

Was die allgemeinen Eigenschaften der Amidine betrifft, so ist besonders bemerkenswerth ihr verhältnissmässig leichtes Zerfallen mit Wasser unter Rückbildung der Säureamide.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Ph. 176, p. 25.

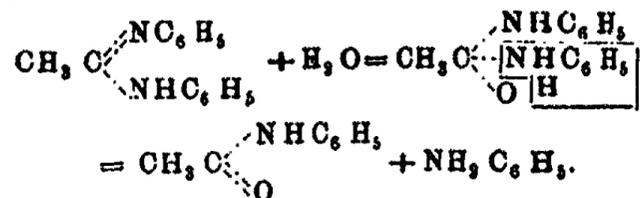
²⁾ Diese Ber. V, 668.

So bildet zum Beispiel, worüber besondere Versuche angestellt wurden, schon beim anhaltenden Kochen mit verdünntem Alkohol, ja, beim häufigen Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel das Aethenyldiphenylamid unter Anilin-Abgabe Acetanilid zurück



Aehnlich geht Guanidin mit Wasser Harnstoff und Ammoniak¹⁾ und das Acediamin zerfällt so leicht in Acetamid und Ammoniak, dass es mit wässrigen Alkalien gar nicht in Freiheit gesetzt werden kann u. s. w.

Diese Zersetzbarkeit der Amidine lässt sich durch den Umstand erklären, dass zunächst die Elemente des Wassers von denselben addirt werden unter Auflösung der doppelten Bindung des Stickstoffs und dass dann die Bedingungen des Zerfallens gegeben sind. So würde man z. B. haben



Erschwert man indess die Möglichkeit der Ammoniak (Amin) Abspaltung, so muss man ein Hydroamidin von angedeuteter Constitution erhalten können; und thatsächlich scheint die Existenz derartiger Verbindungen schon beobachtet worden zu sein.

Durch Arbeiten von Hobrecker²⁾ und von Hübner³⁾ weist man, dass bei der Reduction nitrirter Amidine (z. B. das Nitracetanilide) Basen entstehen, welche Letzterer Anhydrobasen nennt und die zweifellos der Klasse der Amidine beigezählt werden müssen, denn es kommt ihnen die allgemeine Formel



zu. So giebt z. B. das Nitrobenzotoluidid, wie neuerdings W. Kelbe⁴⁾ zeigte, die Base



Benzenyltoluylamid

und zwar bindet diese Base 1 Mol. Wasser chemisch.

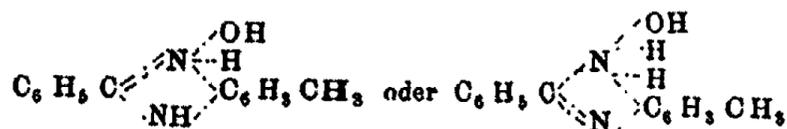
¹⁾ Diese Ber. V, 668.

²⁾ Diese Ber. V, 920.

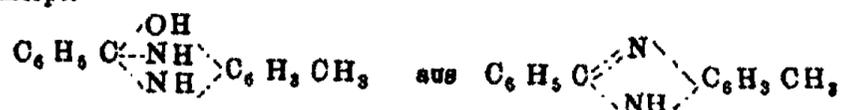
³⁾ Ebend. VI, 1128; VII, 461, 1814; VIII, 471.

⁴⁾ Ebend. VIII, 875.

Kelbe führt nun diese Wasserbindung auf das Wachsen der Werthigkeit des einen N-Atoms zurück und schreibt¹⁾ die wasserhaltige Base:



Mir scheint es, dass nicht ein so unwahrscheinlicher Vorgang stattfindet, sondern dass die doppelte Bindung des N gelöst wird und der Körper



entsteht, d. h. das Zwischenprodukt, welches ich bei der Zerlegung der Amidine durch Wasser annehme, und welchem in diesem Falle wegen der eigenthümlichen Verkettung der beiden Stickstoffatome durch ein zweiwerthiges Kohlenwasserstoffradical die Bedingungen der Existenz gegeben sind.

Mit dieser Auffassung stimmen auch alle Eigenschaften, welche Kelbe von seiner Hydrobase angiebt, denn es ist verständlich, dass durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf dieselbe nicht das H-Atom der NH oder OH-Gruppe durch $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ersetzt, sondern das normale Amidin zurückgebildet wird.

Schliesslich möge die Wahl eines eigenen Namens für die grosse Körperklasse, von der die Guanidine nur eine Unterabtheilung sind, noch gerechtfertigt werden durch den Hinweis auf die mannigfachen Bildungsweisen, welche wir für Repräsentanten derselben bereits mit Sicherheit kennen und welche zeigen, dass die jenen eigenthümliche Bindung des C zu N auf einer besonders leicht sich vollziehenden Atomcombination beruht.

456. O. Wallach: Ueber Chloralid

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 2. December.)

Je berechtigter und grösser das Interesse ist, welches in neuerer Zeit dem Studium der Condensationsprodukte einfach zusammengesetzter Körper zugewendet worden ist, um so wünschenswerther

¹⁾ In der Arbeit von Kelbe findet sich in den Formeln ein durchgehender, leicht zu verbessernder Druckfehler, welcher aber verhindert, dass die von ihm gegebenen und die hier von mir geschriebenen Formeln auf den ersten Blick als identisch erscheinen, was sie thatsächlich sind.

muss es erscheinen, dass die Constitution längst bekannter Verbindungen dieser Art aufgeklärt wird, um so auffallender, dass dies in manchen Fällen noch nicht geschehen ist.

Zu den wohlcharakterisirten, leicht zugänglichen Produkten nun, welche durch einfache Condensation eines Aldehyds entstanden sind, zählt das Chloralid, über dessen innere Structur man aber bislang nichts wusste. Da mir bei früheren Arbeiten dieser Körper wiederholt unter die Hände gekommen war, so ist der Wunsch, die Frage beantwortet zu sehen: Wie kann durch eine einfache Reaction aus dem Chloral C_2Cl_2OH ein Körper von der Formel $C_2Cl_4H_2O_2$ entstehen? stets um so lebhafter in mir geworden, je schwieriger die Lösung derselben erschien und ich habe deshalb nach längeren Unterbrechungen, meine Aufmerksamkeit immer wieder jener merkwürdigen Verbindung zugewandt.

Da nun das Interesse die Constitution des Chloralids zu erforschen auch bei anderen Fachgenossen rege geworden zu sein scheint, wie die eben erschienene längere Abhandlung¹⁾ von J. Grabowsky zeigt, so glaube ich jetzt nicht länger zögern zu dürfen, die schon seit einiger Zeit von mir über denselben Gegenstand gemachten Studien mitzutheilen.

Ueber die physikalischen Eigenschaften und das Verhalten des Chloralids gegen Phosphorpentachlorid habe ich schon früher eine kurze Notiz veröffentlicht. Die Formel $C_2Cl_4H_2O_2$, welche Kekulé dem Chloralid gab, habe auch ich durch genaue Analysen als die unzweifelhaft richtige erkannt. Ebenso stimmen meine Beobachtungen über das Verhalten der Verbindung gegen Wasser und gegen Anilin im Wesentlichen mit dem von Grabowsky Mitgetheilten überein, nur fand ich, dass eine Zersetzung des Chloralids durch Anilin zu unerquicklichen Produkten schon bei kurzem Erhitzen in offenem Rohr über der Lampe stattfindet.

Alle diese Reactionen führten aber dem eigentlichen Ziele, die Constitution des Chloralids festzustellen, nicht näher. Eine sichere Handhabe hierfür boten mir erst die folgenden beiden Versuche.

I. Wird Chloralid bei Gegenwart von Alkohol mit Zink und Salzsäure behandelt, so bildet sich, bei möglichster Vermeidung der leicht eintretenden, spontanen Erwärmung des Gemenges, Aldehyd und eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche nach Entfernung des vorhandenen Alkohols durch Destillation und nach dem Uebersättigen mit HCl durch Aether ausgeschüttelt werden kann und welche theilweise auch schon durch Zusatz von Wasser zum ursprünglichen Reactionsprodukt als Oel ausfällt.

Aus der vom Aether befreiten Flüssigkeit setzen sich nach kurzer

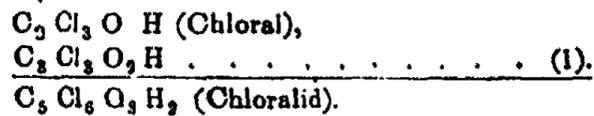
¹⁾ Diese Berichte VIII, 1433.

Zeit und in reichlicher Menge Krystalle ab, die durch Absaugen der Mutterlauge und Umkrystallisiren aus Aether leicht rein werden.

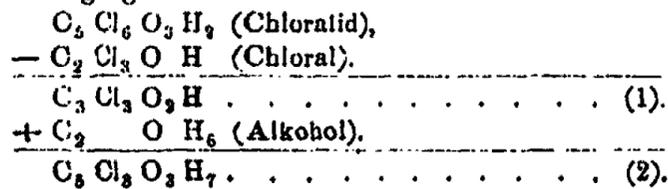
Die Krystalle erwiesen sich als eine starke Säure, welche ein sehr lösliches Kalk- und Barytsalz und ein Silbersalz liefert. Letzteres kann unter geringer Zersetzung umkrystallisirt werden und bildet dann kleine, federförmig gruppirte Nadeln. Die freie Säure schmilzt bei 75—77°, ist nicht unzersezt destillirbar, schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether und sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur in glänzenden Blättchen. Brom wird von einer Lösung der Säure in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur nicht addirt. Trotzdem muss aus der Analyse geschlossen werden, dass die Verbindung Dichloracrylsäure ist.

Neben der in bedeutender Menge auftretenden Dichloracrylsäure sind in der auf die beschriebene Weise erhaltenen Flüssigkeit unzersezt siedende Säureäther und einige andere noch nicht näher untersuchte Produkte enthalten; jedenfalls, je nach der Dauer der Wasserstoffeinwirkung, zum Theil auch Reductionsprodukte der zweifach gechlorten Säure.

Das erwähnte Auftreten von Aldehyd, welches auf das Vorhandensein der Bestandtheile des Chlorals im Chloralid hinweist, neben der Bildung einer gechlorten Säure mit 3 Atomen Kohlenstoff, führt dazu folgende Componenten im Chloralid anzunehmen:



II. Lässt man Chloralid einige Monate lang in alkoholischer Lösung stehen, oder erhitzt man es kurze Zeit in zugeschmolzenen Röhren mit Alkohol, so unterliegt die Verbindung einer durchgreifenden Veränderung. Es bildet sich glatt auf Chloralalkoholat und ein Körper von der Formel $\text{C}_5 \text{Cl}_3 \text{H}_7 \text{O}_3$. Unzweifelhaft gemäss folgenden Vorganges:



Die Verbindung (2) $\text{C}_5 \text{Cl}_3 \text{O}_3 \text{H}_7$ hat alle Eigenschaften eines Säureäthers. Beim Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr bildet sich Chloräthyl und eine Säure, welche, mit Aether ausgeschüttelt, unter dem Exsiccator zu einer syrupsförmigen, allmählig krystallinisch erstarrenden Masse eintrocknet.

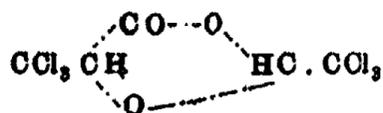
Der Körper $\text{C}_5 \text{Cl}_3 \text{H}_7 \text{O}_3$ löst sich sehr schwer in kaltem, schwer selbst in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether und wird

namentlich aus verdünntem Alkohol in schönen, blendend weissen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 66—67° liegt. Beim Destilliren geht der Körper zwischen 233—237° vollständig und ohne jede Zersetzung über. Seine empirische Zusammensetzung ist, wie man sieht, die des Trichlormilchsäureäthyläthers. Diese Verbindung ist schon von Pinner synthetisch aus Trichlormilchsäure dargestellt worden¹⁾. Ein Vergleich des auf demselben Wege dargestellten Aethers mit dem Spaltungsprodukt aus Chloralid zeigt denn auch die unzweifelhafte Identität beider Körper.

Ist nun aber aus dem Chloralid durch einfache Spaltung die Bildung von Chloral einerseits, von Trichlormilchsäure $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ andererseits constatirt, so darf man die als intermediäres Produkt bei den eben gegebenen Gleichungen auftretende, hier mit (1) bezeichnete

Verbindung $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2\text{H}$ sicherlich als Trichlorlactid $\text{CCl}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{CO} \\ \vdots \\ \text{O} \end{array}$

ansprechen und die Structur des Chloralids als Trichlorlactid + Chloral, d. h. als Trichlormilchsäure — Trichloräthylidenäther



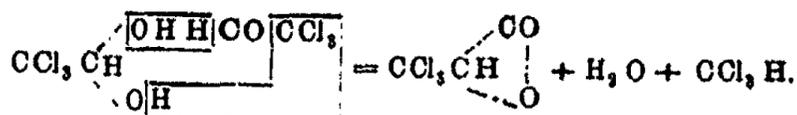
wäre fest gestellt.

Mit dieser meiner Auffassung stimmen denn auch alle bis jetzt bekannten Thatsachen überein. Dass ein Körper von der gegebenen Constitution beim Erhitzen mit Alkohol in Trichlormilchsäureäther und Chloralalkoholat leicht zerfallen kann, leuchtet ebenso ein, als dass er mit PCl_5 nicht ohne Weiteres in Reaction tritt. Auch das Auftreten der Dichloracrylsäure als Reductionsprodukt aus Chloralid erklärt sich aus jener Formel vollkommen. Hat doch Pinner²⁾ neulich nachgewiesen, dass Trichlormilchsäure, für sich reducirt, Monochloracrylsäure giebt. Hier wäre natürlich auch zunächst eine Spaltung des Äthylidenäthers durch Wasseraufnahme in Trichlormilchsäure und Chloral anzunehmen und nur weil andere Reducionsbedingungen vorliegen, bildet sich aus letzterer die zweifach gechlorte Säure im Maximum.

Was endlich die Entstehung des Trichlorlactids aus Chloralhydrat und rauchender Schwefelsäure betrifft, so lässt sich diese lediglich aus der wasserentziehenden (condensirenden) Wirkung der Säure bei gleichzeitigem Austritt von Chloroform auf folgende Weise ableiten:

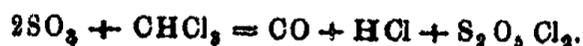
¹⁾ Diese Berichte V, 212.

²⁾ Diese Berichte VII, 260.



Das Trichlorlactid im Entstehungszustand wird sich dann weiter mit Chloral vereinigen können, denn die grosse Fähigkeit des Chloral-anhydrids sich mit Säureanhydriden zu verbinden, ist ja schon lange bekannt.

Das Chloroform ferner wird bei der Reaction nicht als solches auftreten können. Wir wissen nämlich durch Armstrong¹⁾, dass SO_2 und Chloroform sich umsetzen nach der Gleichung



Das Auftreten von Kohlenoxyd bei der Chloraliddarstellung ist daher durch die Natur der Reaction bedingt und warum Grabowsky (p. 1435) sich vergebens bemühte, dasselbe zu unterdrücken, liegt auf der Hand.

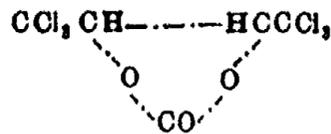
Vorläufig weist also Alles darauf hin, dass das Chloralid wirklich Trichlormilchsäure — Trichloräthylidenäther ist und wir haben somit in der Bildung des Chloralids einen höchst interessanten und einfachen, aber sonst noch nicht beobachteten Fall der Aldehydcondensation.

Dass diese Condensation unmittelbar in der Weise erfolgt, wie das die vorstehende Gleichung ausdrückt, ist selbstverständlich nicht zu behaupten; voraussichtlich entstehen erst complicirtere Zwischenglieder. So hat uns Grabowsky ja Verbindungen von Schwefelsäure mit Chloral kennen gelehrt²⁾, welche beim Erhitzen zum Theil Chloralid geben. Die Bildung solcher Produkte wird natürlich dem Vorgang vorauslaufen, welcher hier von seinem äusseren Mechanismus entkleidet dargestellt ist.

Wenn mir die hier mitgetheilten, den beobachteten Thatsachen vollständig Rechnung tragenden Betrachtungen auch noch so einleuchtend und sicher zu sein scheinen, so würde ich dieselben ohne die letzterschienene Abhandlung von Grabowsky dennoch bis zur Beschaffung noch weiterer Beweise ihrer Richtigkeit zurückgehalten haben. Letztere möglichst bald beizubringen, werde ich jetzt nun um so mehr als meine Aufgabe betrachten, als meine Auffassung über die Natur und Bildungsweise des Chloralids derjenigen von Grabowsky ganz vollständig widerspricht, auch wenn man davon absieht, dass aus der von ihm gegebenen (auch an und für sich wohl wenig wahrscheinlichen) Formel

¹⁾ Diese Berichte III, 781.

²⁾ Diese Berichte VI, 226, 1070.



die hier mitgetheilten Beobachtungen in keiner Weise erklärt werden können.

In Gemeinschaft mit Hrn. Th. Heymer, welcher mich auch schon im Verlauf der hier veröffentlichten Untersuchung in der dankenswertheiten Weise unterstützt hat, bin ich beschäftigt, die Frage nach der Constitution des Chloralids zu möglichstem Abschluss zu bringen. Wir werden in erster Linie die Synthese des Chloralids und chloralidartiger Verbindungen durch directe Vereinigung von Lactiden mit Aldehyden versuchen und womöglich das schon von uns dargestellte Bromalid in den Kreis der Untersuchung ziehen. Auch eine nähere Untersuchung der als Dichloracrylsäure angesprochenen Verbindung bleibt vorbehalten.

457. C. Böttiger: Zersetzung des brenztraubensauren Bariums durch Kochen mit Wasser.

(Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 2. December)

Im 13. Hefte der Berichte dieses Jahrganges beschrieb ich einen Versuch, welcher angestellt worden war, um das Verhalten des neutralen Bariumsalzes der Brenztraubensäure beim Kochen der wässrigen Lösung kennen zu lernen. Ich constatirte damals das Entweichen von Kohlensäure, ferner Abscheidung von kohlensaurem Barium, sowie die wahrscheinliche Bildung von Brenzweinsäure; doch standen mir nur so geringe Mengen Material zu Gebot, dass ich mir die weitere Ausarbeitung der Untersuchung vorbehielt. Dieses ist nunmehr geschehen und erlaube ich mir in Folgendem das Nähere mitzutheilen.

Kocht man eine neutrale Lösung von brenztraubensaurem Barium mit Wasser am Rückflusskühler, so bemerkt man das Entweichen eines Gases, CO^2 und eine Farbänderung der Flüssigkeit von farblos durch gelb bis braun. Nach sechstündigem Kochen beobachtet man, dass sich die mit Lösung bedeckte Fläche des Kolbens mit einer dünnen Haut überzieht und im Kühlrohr ein weisser Anflug absetzt. Die Flüssigkeit reagirte schwach sauer und schwammen einige Krystallnadeln von Weinsäure darin. Das Kochen wurde noch 3 Tage fortgesetzt. Neben Vermehrung des Niederschlages konnte das ständige Entweichen von CO^2 wahrgenommen werden. Am Morgen des dritten Tages reagirte die Flüssigkeit stark sauer, am Morgen des vierten Tages (über Sonntag gestanden) jedoch wieder vollkommen neutral. Am vierten

Tage entwich nur noch wenig Kohlensäure. Der Versuch wurde abgebrochen und zur Untersuchung des Niederschlags und Flüssigkeit geschritten.

Der Niederschlag bestand aus einem Gemenge von oxal- und kohlen-saurem Barium.

Die etwas concentrirte Flüssigkeit wurde mit HCl angesäuert und dadurch ein Niederschlag hervorgerufen.

Der Niederschlag wurde durch Filtration von der Salzlösung getrennt und für sich untersucht. Zu dem Ende wurde er mit etwas Wasser gewaschen, in letzterem gelöst und mit Wasserdampf behandelt. Mit den Wasserdämpfen ging eine flüchtige Säure über, welche, nach dem Sättigen des Destillates mit Na_2CO_3 , Concentriren und schliesslichem Ansäuern mit HCl, in fester Form erhalten wurde und sich durch ihren Schmelzpunkt (133°) und sonstige Eigenschaften als Uvinsäure (Pyrotritar-säure) auswies. Im Kolben blieb eine mit den Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure zurück. Sie war in Wasser schwer löslich und wurde als Uvitinsäure erkannt. Um sie mit Sicherheit zu erkennen ist es erforderlich alle Uvinsäure zu entfernen. Dies gelingt nicht durch Krystallisation, denn die verhältnissmässig unbedeutende Menge Uvitinsäure wird durch die Gegenwart von viel Uvinsäure in ihrem Verhalten Lösungsmitteln gegenüber modificirt.

Die von dem Niederschlag getrennte Salzlösung wurde mit Aether ausgeschüttelt und der ätherische Auszug verdampft. Die zurückbleibende, braune Flüssigkeit wurde mit etwas Wasser versetzt und von dem dadurch erzeugten Niederschlage, welcher aus einem weiteren Antheil oben erwähnter festen Säuren bestand, durch Filtration getrennt. Ich behandelte sie dann gleichfalls mit Wasserdampf und entfernte auf diese Weise etwas Uvinsäure und Essigsäure. Die im Kolben bleibende Flüssigkeit ist eine Lösung von Brenzweinsäure, denn beim Behandeln der syrupartigen Masse mit NH_3 , gelingt es leicht, das saure Ammoniak-salz der Brenzweinsäure abzuscheiden und daraus die Säure zu gewinnen.

Die letzten Reste der Salzlösung wurden zur Trockne gebracht und mit Alkohol ausgezogen. Der Alkohol wurde durch Abdampfen entfernt. Es bleibt ein Syrup, welcher viel Brenzweinsäure neben Uvitonsäure (wahrscheinlich) enthält. Derselbe ergab wenigstens mit Ammoniak noch eine beträchtliche Menge festes, saures Salz, aus welchem Brenzweinsäure gewonnen wurde. Der letzte Rest, wahrscheinlich Uvitonsäure, ist noch nicht fest geworden und wurde nicht weiter untersucht.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass beim Kochen von neutralem, brenztraubensauren Barium mit Wasser, die Condensation nach zwei Richtungen hin verläuft. In der Flüssigkeit muss eine Spaltung in saures und basisches Salz stattfinden, denn es wurden ausser dem

erwähnten Reagenzpapier-Reactionen, die diesen Körpern zukommenden Spaltungsprodukte gefunden, für saures Salz CO^2 , Brenzweinsäure, Uvinsäure, für basisches CO^2 , Oxalsäure, Uvitinsäure, (Uvitonsäure)

Derselbe: Ueber die Uvitonsäure.

Wenn ich mir erlaube noch einmal auf die Zersetzungserscheinungen zurückzukommen, welche beim Kochen der alkalischen Lösung des brenztraubensauren Bariums statthaben, ohne auch heute den Process in chemischer Weise sicher zu erklären, so geschieht dies aus folgendem Grund. Nach eingehenden Versuchen über die Natur der Uvitonsäure ins Klare zu kommen, erntete ich nach allen Seiten hin nur Misserfolge und entschloss mich endlich, diese syrupöse Säure, welche im reinsten Zustande Aehnlichkeit mit dem zweiten Anhydrid der Weinsäure zeigt, dem Einflusse der Zeit auszusetzen, in der Hoffnung, sie vielleicht noch einmal in einer etwas ansprechenderen Form zu erhalten.

Früher habe ich bereits erwähnt (Ann. Bd. 172. 239), dass beim Abdampfen der Lösungen von Uvitonsäure zum Syrup (auf dem Wasserbade) und nachherigem Aufnehmen mit Wasser ein Rückstand bleibt, welcher Uvitinsäure ist (Schmelzp. 288°) und daraus geschlossen, diese Säure sei durch Vermittlung des Syrups in Lösung gehalten. Neuordings habe ich jedoch einige Beobachtungen gemacht, welche mich glauben lassen, dass sie erst Bildungsprodukt sei.

Erhitzt man nämlich Uvitonsäure mit Wasser am Rückflusskühler, so beobachtet man das Entweichen von Kohlensäure, in der Flüssigkeit Ausscheidung kleiner Mengen Uvitinsäure (Schmelzp. 288°) und ist in derselben etwa $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ nachweisbar. Die Flüssigkeit zeigt nachher noch genau das Verhalten der Uvitonsäure, wie oben bemerkt. Wiederholt man diesen Versuch, indem man Uvitonsäure mit etwas Wasser im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt, so nimmt man beim Oeffnen der Röhre die Entwicklung von Kohlensäure wahr. In der Flüssigkeit ist etwas Uvitinsäure suspendirt, Oxalsäure nachweisbar. Stellt man den Versuch in gleicher Weise an, nur dass man etwas $\text{Ba}(\text{OH})^2$ zufügt, so erhält man das nämliche Resultat. Nur waren in diesem Falle mehr Kohlensäure, Oxalsäure und Uvitinsäure entstanden. Das Verhalten der Uvitonsäure wurde auch dadurch nicht verändert.

Als ich uvitonsauren Kalk mit $\text{Ca}(\text{OH})^2$ erhitzte (in der Weise, wie ich es früher bei Ueberführung der Uvitinsäure in Metatoluylsäure ausführte), konnte ich bei nachheriger Untersuchung ungemein bedeutende Mengen Uvitinsäure (Schmelzp. 287°) neben etwas Metatoluylsäure erhalten. Letztere Säure war sicher erst aus der Uviton-

säure gebildet worden. Es entweicht kein Gas. Erhitzt man stellenweise zu hoch, so destilliren wenige Tropfen eines hoch condensirten Oeles.

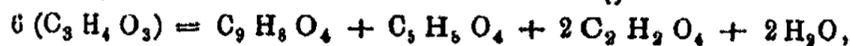
Bei mehrmaligem Wiederholen des Versuches und tagelangem Erhitzen auf 160° , konnte neben grossen Mengen Uvitinsäure etwas Oxalsäure, ein Syrup gewonnen werden, welcher genau das Verhalten der Uvitonsäure zeigte. Die wässrige Lösung dieses Körpers besitzt gleichfalls die Eigenschaft beim Abdampfen zum Syrup und Wiederaufnehmen mit Wasser einen festen Körper abzuscheiden, (Uvitinsäure Schmelzp. 288°) und verhielt sich bei Oxydation mit conc. HNO_3 genau wie Uvitonsäure. Bei nochmaligem Erhitzen des Kalksalzes dieses Körpers mit $\text{Ca}(\text{HO})^2$ auf $180-200^{\circ}$ gelingt es auf's Neue etwas Uvitinsäure etc. abzuscheiden. Wahrscheinlich wird bei diesen Processen der (zerstörten) Uvitonsäure auch Kohlensäure entzogen. Nachdem mehreremale auf dem Wasserbade zum Syrup abgedampft und jedesmal nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommen und filtrirt worden war, stellte ich das Kalksalz dar, durch Sättigen der Säurelösung mit CaCO_3 . Nachdem die Flüssigkeit genau neutral reagirte, wurde filtrirt und das Filtrat concentrirt. Die eingeeugte Flüssigkeit krystallisirt nicht, zieht sich vielmehr bei weiterer Concentration zu einer kugelförmigen Masse zusammen. Mit Alkohol gefällt, wurde ein körnig-sandiger Niederschlag erhalten, welcher nach dem Trocknen bei 120° , 15.68 pCt. Ca. enthielt. Das alkoholische Filtrat zeigte stark saure Reaction (der zur Fällung dienende Alkohol reagirte neutral). Nach dem Verjagen des Alkohols schieden sich einige Flöckchen einer in Aether, NH_3 leicht, in Wasser schwer löslichen Substanz aus. (Eine Säure, Uvitinsäure?). Nachdem filtrirt und die Lösung hingestellt worden war, schwammen nach 12 Stunden wieder einige Flöckchen von besagtem Verhalten in der Flüssigkeit herum.

Uebergiesst man das analysirte Kalksalz mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich in der Flüssigkeit anfänglich eine ölige Masse aus, welche sich nur theilweise löst. Schüttelt man mit Aether aus und verjagt diesen, so erhält man einen Syrup, welcher beim Versetzen mit Wasser eine Fällung von Uvitinsäure liefert.

Nachdem ich diesen Erscheinungen Erwähnung gethan habe, glaube ich zum Schlusse bemerken zu müssen, dass die Uvitonsäure existirt und wahrscheinlich ein höchst complicirtes anhydrisches Gebilde ist, dessen einer Component Uvitinsäure sein dürfte.

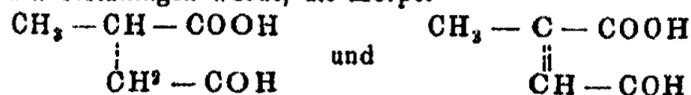
Brenzweinsäure wird nicht daraus gewonnen, ich glaube auch nicht, dass sie mit dem Aldehyd derselben in irgend welcher Beziehung steht. Andererseits glaube ich auch nicht, dass sie durch Condensation der Milch- und Brenztraubensäure entsteht, denn alsdann bliebe die Frage zu erledigen, wie es möglich ist, dass eine derart gebildete

Säure in Uvitonsäure übergehen könne, was seine Schwierigkeit haben dürfte. Es wäre nur möglich bei der Annahme, die Uvitonsäure verwandle sich zuerst wieder in Brenztraubensäure und diese gebe zu den weiteren Erscheinungen Veranlassung. Was noch zur Ansicht verleitet, die Uvitonsäure stände in Beziehung zur Brenzweinsäure, war, dass diese Säure bei zahlreichen Processen aus Brenztraubensäure entsteht, andererseits die Einfachheit der Gleichung:



sowie, dass die Mengenverhältnisse, in welchen man die Substanzen bekommt, sehr angenähert mit den von der Gleichung verlangten übereinstimmen.

Ich lasse damit einstweilen dieses Thema fallen, um bei gelegener Zeit darauf zurückzukommen, indem ich mich mittlerweile noch mit Versuchen beschäftigen werde, die Körper



synthetisch darzustellen.

Derselbe: Ueber die Tricarbonsäure, welche beim Schmelzen von Sulfoparabrombenzoesäure mit NaCOOH entsteht.

Im 6. Hefte der Berichte laufenden Jahrgangs habe ich über das Zerfallen der bei oben erwähnter Reaction entstandnen Tricarbonsäure in eine Dicarbonsäure und CO² bei verhältnissmässig einfachen Vorgängen gesprochen und die Vermuthung ausgesprochen, die Dicarbonsäure sei Terephtalsäure. Dies ist in der That der Fall.

Hr. Koch hatte neuerdings die Güte mir eine Quantität Parabrombenzoesäure zur Verfügung zu stellen und werde ich mich bemühen, etwas Licht über die Natur der Tricarbonsäure zu gelangen.

458. Emil Fischer: Ueber die Hydrazinverbindungen der Fettreihe.

(Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 2. December.)

Aus dem Studium der aromatischen Hydrazine¹⁾, deren Beständigkeit und Reactionsfähigkeit theilweise überraschend ist, gewann ich bald die Ueberzeugung, dass analoge Körper in der Fettgruppe existenzfähig seien. Eine ähnliche Darstellung derselben, wie in der Benzolreihe, durch Reduction der Diazokörper blieb allerdings aus-

¹⁾ Diese Berichte VIII, 589, 1005.

geschlossen; dagegen war die Möglichkeit vorhanden, von den Nitroso-derivaten der secundären Aminbasen durch Reduction zu den zweifach substituirten, fetten Hydrazinen zu gelangen.

Von derartigen Nitrosoverbindungen, welche die NO-Gruppe an Stickstoff gebunden enthalten, sind bisher dargestellt in der Fettreihe das Nitrosobiäthylin¹⁾, die Nitrosodiglycolamidsäure²⁾ und das Nitrosopiperidin³⁾, in der aromatischen Reihe wurden ähnliche Körper beim Dibenzylamin⁴⁾, Aethylanilin⁵⁾ und Diphenylamin⁶⁾ erhalten.

Reductionsversuche liegen nur bei den vier letztgenannten vor, durch welche nach den übereinstimmenden Angaben der Autoren in allen Fällen die Rückbildung der secundären Aminbasen unter Elimirung der Nitrosogruppe constatirt wurde. Von der Ansicht ausgehend, durch eine Aenderung der Bedingungen einen anderen Verlauf der Reaction herbeiführen zu können, habe ich obige Versuche zunächst beim Nitrosobimethylin und -biäthylin wieder aufgenommen und bin dabei zu dem Resultat gekommen, dass hier die beabsichtigte Reduction der Nitroso- zur Amidogruppe in der That mit der grössten Leichtigkeit unter Bildung einer Hydrazinverbindung gelingt.

In grösserem Maassstabe wurde die Operation vorläufig mit dem mir leichter zugänglichen Dimethylamin ausgeführt. Die Darstellung des Nitrosobimethylins bietet bei einer kleinen Modification der Methode von Geuther & Krentzhage keine Schwierigkeiten.

Reines, nach Baeyer aus Nitrosodimethylanilin erhaltenes, salzsaures Dimethylamin, wurde mit überschüssigem, salpétrigsaurem Kali in sehr concentrirter, schwach angesauerter, wässriger Lösung gelinde erwärmt. Bei 60—70° tritt die Reaction ein ohne Gasentwicklung; ein grosser Theil der Nitrosoverbindung sammelt sich als gelbes Oel auf der wässrigen Schicht und kann abgehoben werden; den in Lösung befindlichen Rest gewinnt man durch Destillation mit Wasserdämpfen und Abscheidung des Oeles aus dem Destillat durch Zusatz von festem, salpétrigsaurem Kali.

Durch Trocknen mit Chlorcalcium und Rectification erhält man das Nitrosobimethylin als schwach gelb gefärbtes Oel von eigenthümlichem, stechenden Geruch; eine ausführliche Beschreibung seiner Eigenschaften behalte ich einer späteren Mittheilung vor.

Die Reduction der Verbindung zur Hydrazinbase wurde in wässriger Lösung durch Zinkstaub und Essigsäure unter Erwärmen am Rückflusskühler ausgeführt, bis der intensive Geruch des Nitrosokörpers

¹⁾ Geuther & Krentzhage, Ann. Chem. Ph. 128, 151.

²⁾ Heintz, ibid. 188, 800.

³⁾ Werthheim, ibid. 127, 75.

⁴⁾ Rhode, ibid. 151, 866.

⁵⁾ P. Griess, diese Berichte VII. 215.

⁶⁾ Witt, diese Berichte VIII. 855.

verschwunden war. Eine Probe der klaren Lösung reducirte auf Zusatz von Kali in der Wärme Fehling'sche Lösung in bedeutender Menge, wodurch das Vorhandensein einer Hydrazinverbindung angezeigt war. Zur Isolirung derselben wurde die vom Zinkstaub abfiltrirte und mit Kali versetzte Flüssigkeit destillirt und die übergehenden Dämpfe in Salzsäure aufgefangen. Die ersten Fractionen enthielten geringe Mengen Ammoniak und Dimethylamin; die späteren waren frei davon; beim Verdampfen der sauren Lösung blieb ein Salz als schwach gelb gefärbter Syrup zurück, welches nach mehrmaligem Abdampfen mit Alkohol in der Kälte zu einer langfaserigen Krystallmasse erstarrte.

Zur Analyse war dasselbe wegen seiner hygroskopischen Eigenschaft nicht geeignet.

Die Zusammensetzung der Base wurde deshalb durch Untersuchung des Platindoppelsalzes, welches man durch Zusatz von überschüssigem PtCl_4 zu der alkoholischen Lösung des Hydrochlorats als hellgelben, krystallinischen Niederschlag erhält, festgestellt.

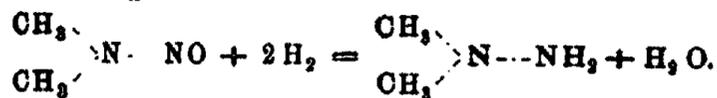
Die Analyse des im Vacuum getrockneten Salzes führte zu der erwarteten Formel $[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}]_2 + \text{PtCl}_4$.

	Gefunden.	Berechnet.
Pt	86.88	87.09
N	10.71	10.52
Cl	40.4	40.00
C	10.27	9.01
H	8.17	8.88.

Die Kohlenstoffbestimmung fiel zu hoch aus, veranlasst durch den bedeutenden Chlorgehalt der Substanz und die rasche Zersetzung derselben bei der Verbrennung; eine zweite Analyse konnte aus Mangel an Material noch nicht ausgeführt werden.

Das Platindoppelsalz ist durch sein Verhalten in alkalischer Lösung, wobei in der Wärme unter Gasentwicklung Abscheidung von metallischem Platin stattfindet, noch als Hydrazinverbindung charakterisirt. In Wasser löst es sich leicht, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether.

Ueber die Constitution der Base, welche nach Bildungsweise und Analyse Dimethylhydrazin ist, kann kein Zweifel sein. Aus der Nitrosoverbindung entsteht sie nach dem Schema:



Physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten, soweit dies bis jetzt constatirt werden konnte, stehen in Uebereinstimmung mit dieser Auffassung; die freie Base bildet ein leicht flüchtiges Liquidum von ammonikalischem Geruch und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol

und Aether; ihre Halogensalze sind unzersetzt flüchtig; gegen Fehling'sche Lösung zeigt sie das Verhalten der aromatischen Hydrazine und unterscheidet sich von diesen nur durch grössere Beständigkeit gegen Alkalien und oxydirende Agentien.

In der Aethylreihe wurden dieselben Erscheinungen beobachtet; das Diäthylhydrazin bildet ein farbloses Liquidum von ähnlichen Eigenschaften und Reactionen, wie die Methylverbindung.

Beim Nitrosoäthylanilin scheint die Hydrazinbildung weniger leicht zu gelingen; nach vorläufigen Versuchen wenigstens erhält man durch Zinn und Salzsäure, Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung, Eisessig und Magnesium immer nur eine Base, welche Fehling'sche Lösung nicht reducirt und dem äusseren Anschein nach regenerirtes Aethylanilin ist; eine weitere Untersuchung des Produktes erscheint jedoch wünschenswerth, da ich aus dem Phenylhydrazin durch Einwirkung von Bromäthyl ebenfalls Substitutionsprodukte erhalten habe, welche, obschon Hydrazinverbindungen, Kupferlösung nicht mehr reduciren, und von den Aethylanilinen schwer zu unterscheiden sind.

Durch vorliegende Synthese der fetten Hydrazine, welche im Allgemeinen als eine glatte Reaction gelten kann, ist einerseits der Nachweis geführt, dass die an Stickstoff gebundene Nitrosogruppe derselben Reduction fähig ist, wie die am Kohlenstoff stehende, wodurch der bisher als charakteristisch aufgestellte Unterschied dieser Verbindungen wegfällt, andererseits ist damit die Aussicht eröffnet, durch fortgesetzte Einführung von Alkoholradicalen, Behandlung mit salpetriger Säure etc. eine weitere Verkettung von Stickstoffatomen zu erreichen.

Zunächst beabsichtige ich, die Gültigkeit der Reaction für eine grössere Zahl von Imidbasen zu constatiren.

Correspondenzen.

459. A. Henninger, aus Paris, 24. November 1875.

Akademie, Sitzung vom 24. November.

Hr. A. Commaille beschreibt folgendes Verfahren zur Bestimmung des Caffeins im Caffee. 5 Grm. pulverisirten Caffees werden mit 1 Grm. calcinirter Magnesia innig gemischt und die Masse noch 24 Stunden auf dem Wasserbade getrocknet. Das grüne Pulver wird dreimal mit kochendem Chloroform ausgezogen (100 Grm. Chloroform genügen dazu), welches Caffein und Fett auflöst und sie nach Destillation zurücklässt. In das Destillationsgefäss bringt man 10 Grm. gestossenes Glas und Wasser, und erhitzt zum Sieden, filtrirt und behandelt den Rückstand noch zweimal mit siedendem Wasser. Die

wässrigen Lösungen hinterlassen nach dem Verdampfen reines, krystallisiertes Caffein.

Hr. Commaille hat ferner die Löslichkeit des Caffeins in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt und folgende Zahlen gefunden:

	100 Grm. Flüssigkeit lösen bei 16–17°	100 Grm. Flüssigkeit lösen beim Siedepunkt
Chloroform	12.97 Caffein (wasserfrei)	19.02 Caffein (wasserfrei)
Alkohol (85 pCt.)	2.30 -	- -
Wasser	1.35 -	45.55 - (Wasser v. 65°)
Alkohol (absoluter)	0.61 -	3.12 -
Aether (käuflicher)	0.19 -	- -
Aether (absoluter)	0.0437 -	0.36 -
Schwefelkohlenstoff	0.0585 -	0.454 -
Petroleumessenz	0.025 -	- -

Endlich schlägt Hr. Commaille vor, zur Trennung von Fetten und Cholesterin, die ersteren durch kaustisches Natron zu verseifen, die Masse mit Wasser zu behandeln und mit Aether das Cholesterin auszu ziehen.

Hr. Oré zeigt durch eine Reihe von Versuchen, dass man in die Venen des Hundes verdünnte Essigsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure oder Alkohol einspritzen kann, ohne die Coagulation des Blutes hervorzurufen. Die verdünnten Säuren enthielten 4 pCt. $S H_2 O_4$; 3.5 pCt. $H Cl$; 5 pCt. $P H_3 O_4$; 3.5 pCt. $N H O_3$ und wurden in der Dosis von 45–120 Grm. eingespritzt.

Akademie, Sitzung vom 15. November.

Die HH. H. St. Claire Deville und H. Debray haben das spec. Gewicht des reinen Platins und Iridiums und einiger Legirungen der beiden Metallo bestimmt.

Platin. Dichte bei 17° 6 = 21.48–21.50.

Iridium. - - 17° 5 = 22.42.

Legirung. 90 pCt. Pt, und 10 pCt. Ir,
Dichte bei 17° 5 = 21.615.

Legirung. 85 pCt. Pt, und 15 pCt. Ir,
Dichte bei 17° 5 = 21.618.

Legirung. 66.67 pCt. Pt, und 33.33 pCt. Ir,
Dichte bei 16° = 21.874.

Legirung. 5 pCt. Pt, und 95 pCt. Ir,
Dichte bei 13° = 22.384.

Hr. Berthelot fasst in einer interessanten Abhandlung die Resultate seiner thermochemischen Untersuchungen über die Constitution der Salze in Lösung zusammen. Er zeigt, wie die Thermochemie den Bezeichnungen starker und schwacher Säuren und Basen einen bestimmten Sinn verleiht. Starke Säuren und Basen bilden

Salze, welche beim Verdünnen ihrer Lösungen nicht zersetzt werden oder vielmehr nur eine unmerkliche Zersetzung erleiden; bei ihrer Vereinigung setzen sie eine constante, von der Verdünnung unabhängige Wärmemenge in Freiheit. Schwache Säuren und Basen sind solche, deren Salze durch Wasser progressiv, theilweise oder vollständig zerlegt werden; ihre Vereinigung entwickelt daher eine mit der Verdünnung veränderliche Wärmemenge.

Es scheint nicht unwahrscheinlich, dass die Stabilität der Alkalisalze der starken Säuren dadurch bedingt ist, dass die Bildung der bestimmten Hydrate, welche die Säure und die Basis mit Wasser eingehen, von einer kleineren Wärmeentwicklung begleitet ist, als die Bildung des Salzes selbst. Wenn umgekehrt die Alkalisalze schwacher Säuren durch Wasser gespalten werden, so könnte der Grund darin liegen, dass die bei der Bildung der Hydrate der Säure und der Basis frei werdende Wärmemenge die Bildungswärme des Salzes selbst überschreitet.

Bei den dazwischenliegenden Fällen, d. h. wenn die Zerlegung des Salzes durch Wasser unvollständig bleibt, befinden sich die Hydrate in theilweise dissociirtem Zustande. Diese Erklärung, welche Hr. Berthelot uns als Hypothese aufstellt, würde die Statik der gelösten Salze auf das dritte Princip der Thermochemie, auf das Princip der Maximalarbeit zurückführen.

Hr. Berthelot zeigt endlich, welche Schlüsse man aus dem Vorstehenden in Bezug auf die Zusammensetzung der Niederschläge, über das Verdampfen der Salzlösungen und über die Anwendung der Lakmusreaction in der Alkalimetrie ziehen kann.

Die HH. Ch. Friedel und J. Guérin legen der Akademie eine Arbeit über die Chlorverbindungen des Titans vor; sie beschreiben das Ditanhexachlorid, dessen ich schon früher erwähnt habe (Diese Berichte VII, p. 189) und zeigen, dass der Körper, den Ebelmen für Titandichlorid gehalten hatte, ein Oxychlorid ist (siehe diese Berichte VII, p. 265 und 1646).

Es ist ihnen jetzt gelungen das wirkliche Dichlorid zu bereiten, indem sie das Hexachlorid in einem geeigneten Apparate im Sandbade zur Dunkelrothgluth erhitzen und einen Strom reinen Wasserstoffs darüber leiteten. Es entweicht im Anfange reichlich Titanetetrachlorid, aber die Entwicklung hört bald auf; man verdrängt alsdann den Wasserstoff des Apparates durch trockene Kohlensäure und lässt im Kohlensäurestrom erkalten. Es ist nothwendig diese Vorsichtsmaassregel anzuwenden, denn das Dichlorid absorbirt in der Kälte Wasserstoff und entzündet sich alsdann an der Luft, indem es wie Zunder brennt.

Das Titandichlorid $TiCl_2$ bildet einen schwarzen Körper, der begierig Feuchtigkeit anzieht, und sich beim Aufspritzen von wenig

Wasser entzündet. Es zerlegt Wasser unter Wasserstoffentwicklung und Bildung einer gelben Lösung. Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen es nicht; von Alkohol wird es zersetzt. Im Wasserstoffstrom verflüchtigt es sich bei Rothgluth, ohne vorher zu schmelzen. Mit Brom zusammengebracht wird es rothglühend und erzeugt ein bei 176° siedende Flüssigkeit, wahrscheinlich $TiCl_2Br_2$.

Hr. A. Scheurer-Kestner hat durch eine Reihe industrieller Versuche den Verlust an Platin bestimmt, welche die zur Concentration der Schwefelsäure angewendeten Platinapparate erleiden. Die Gewichtsabnahme dieser Apparate ist nicht durch eine einfache mechanische Wirkung der siedenden Schwefelsäure bedingt. Wenn die Säure von Stickstoffoxyden frei ist und auf 94 pCt. SH_2O_4 concentrirt wird, so löst sie ungefähr 1 Grm. Platin per 1000 Kilogr.; wird die Concentration auf 98 pCt. getrieben, so beträgt der Verlust 6 bis 7 Grm. Platin per 1000 Kilogr. Säure; erreicht endlich die Säure 99.5 pCt. SH_2O_4 , so lösen sich 9 Grm. Platin per 1000 Kilogr. Säure. Enthält endlich die Säure, mit der man den Apparat beschickt, Stickstoffverbindungen, so löst sich das Metall in viel bedeutenderer Menge.

Hr. Ch. Tanret hat in dem Mutterkorn ein neues festes Alkaloïd entdeckt, dem er den Namen Ergotinin giebt; er beschreibt die Darstellungsweise des neuen Körpers und führt folgende Reactionen an. Das Ergotinin ist alkalisch, verbindet sich mit Säuren und fällt die bekannten Reagentien der Alkaloïde; es löst sich in Alkohol, Chloroform und Aether; an der Luft verändert es sich leicht. Mit mässig concentrirter Schwefelsäure färbt es sich zuerst gelbroth und sodann intensiv blau; an der Luft verschwindet die Färbung nach Kurzem.

Mathieu und Urbain haben vor einiger Zeit eine Theorie der Coagulation des Blutes aufgestellt, wonach die Ausscheidung des Fibrins durch die Kohlensäure hervorgerufen werde; so lange das Blut in dem Organismus ist, soll die Kohlensäure durch die Blutkörperchen gebunden sein, aber nach dem Austritt des Blutes aus den Gefässen in Freiheit gesetzt werden und sich alsdann mit dem gelösten Fibrin zu festem Fibrin vereinigen können. Hr. F. Glénard hat nun einen schönen Versuch angestellt, welcher diese ingeniöse Theorie umstösst. Er unterbindet die Jugularvene eines Esels an zwei Stellen, nimmt das dazwischenliegende 32.5 Grm. wiegende Segment heraus und überlässt es in verticaler Stellung $\frac{1}{4}$ Stunden sich selbst. Nach dieser Zeit haben sich die Blutkörperchen zu Boden gesetzt und man kann vermittelst einer dritten Ligatur die letzteren von dem darüberstehenden klaren Plasma trennen. Man öffnet alsdann die untere Ligatur, lässt die Blutkörperchen (13 Grm.) ausfliessen, wäscht den offenen Theil des Segmentes mit destillirtem Wasser, füllt ihn mit

Kohlensäure, unterbindet wieder und öffnet endlich die mittlere Ligatur. In dem Segmente befindet sich jetzt farbloses Plasma mit Kohlensäure in directer Berührung und dennoch findet keine Coagulation statt, selbst nicht nach einer Stunde; wurde das Segment geöffnet und das Plasma auf ein Filter gegossen, so filtrirte es vollständig ohne einen Rückstand zu lassen und die filtrirte Flüssigkeit coagulirte sich bald.

Dieser Versuch, sowie die früheren Versuche des Hrn. A. Gautier, wonach Plasma, welches 5 pCt. Na Cl enthält sich nicht coagulirt, sondern eingedampft, gepulvert und selbst bei 100° getrocknet werden kann, ohne seine Coagulirbarkeit beim Lösen in viel Wasser einzubüßen, sind der Theorie von Mathieu und Urbain durchaus ungünstig. Das getrocknete Plasma kann in der That keine Kohlensäure mehr enthalten und dennoch coagulirt es sich beim Lösen in kohlensäurefreiem Wasser; andererseits kann das Plasma, welches 5 pCt. Na Cl enthält, mit Kohlensäure behandelt werden, ohne sich zu coaguliren, obschon es alsdann mehr Kohlensäure aufnimmt, als die Coagulation des gelösten Fibrins erfordern würde.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 19. November.

Aus der vorigen Sitzung habe ich noch zweier Arbeiten zu erwähnen, die eine von Hrn. E. Hardy und die zweite von Hrn. Bremer.

Hr. Hardy hat in den Blättern und Stielen des Jaborandi (*Pilocarpus pinnatus*), welche bei einer Dosis von 4 Grm. bei dem Menschen bedeutend den Schweiß und die Speichelsecretion vermehren, und in der Therapie Anwendung gefunden haben, ein Alkaloïd und eine Essenz aufgefunden.

Das erste, das Pilocarpin; bildet eine farblose, dicke Substanz, welche sich in Wasser, Alkohol und Chloroform löst, und mit HCl, NO₃ H und SO₄ H, krystallisirbare Salze bildet; es besitzt dieselben physiologischen Eigenschaften wie die Pflanze.

Die Essenz gehört zu den terpenartigen Kohlenwasserstoffen; sie siedet grösstentheils bei 178°, enthält jedoch ein bei 250° übergehendes Diterpen. Der flüchtigere Theil ergab bei der Analyse der Formel C₁₀ H₁₆ entsprechende Zahlen; er besitzt bei 18° Dichte 0.852 und das Rotationsvermögen $[\alpha]_D = 1^{\circ}.21$.

Mit Salzsäure bildet dieser Kohlenwasserstoff ein festes und ein flüssiges Dichlorhydrat C₁₀ H₁₆, 2HCl; ein Monochlorhydrat konnte nicht erhalten werden.

Die Arbeit des Hrn. W. Bremer bezieht sich auf die optisch wirksamen Aepfelsäuren. Die rechtsdrehende aus rechtsdrehender Weinsäure mittelst Jodwasserstoff bereitete Aepfelsäure besitzt das Rotationsvermögen + 3°.157, eine Zahl von gleicher Grösse aber entgegengesetztem Zeichen wie das Rotationsvermögen der Aepfelsäure

aus Vogelbeeren — 3°.299. Die aus Traubensäure durch Reduction bereitete Aepfelsäure ist inactiv; sie besteht wahrscheinlich aus einer Verbindung von rechts- und linksdrehender Aepfelsäure.

Das saure Ammoniumsalz der rechtsdrehenden Aepfelsäure besitzt das Rotationsvermögen \rightarrow 7°.912, und merkwürdiger Weise zeigt das direct dargestellte entsprechende Salz der linksdrehenden Aepfelsäure eine kleinere specifsche Drehung, nämlich — 5°.93. Diese beiden Salze besitzen daher nicht dieselbe Constitution, und da theoretisch zwei isomere saure Ammoniumsalze der Aepfelsäure existiren können, so ist es wahrscheinlich, dass die folgenden Formeln die Constitution derselben ausdrücken.



In der That ist es Hrn. Bremer gelungen ein zweites Ammoniumsalz der linksdrehenden Aepfelsäure zu erhalten, indem er die Säure zuerst in das saure Calciumsalz überführte, dieses mit Ammoniak neutralisirte und dann den Kalk genau mit Oxalsäure ausfällte; das so erhaltene saure Ammoniumsalz zeigt nun das Rotationsvermögen — 7°.816, von gleicher Grösse aber entgegengesetztem Zeichen wie die oben für das Salz der rechtsdrehenden Aepfelsäure angeführte Zahl.

Hr. Willm legt der Gesellschaft eine Arbeit des Hrn. Scheurer-Kestner über den Gewichtsverlust der Platinkessel bei der Schwefelsäureconcentration und Hr. Cazeneuve eine Notiz des Hrn. Glénard über die Theorie der Blutcoagulation vor (siehe oben).

Hr. Petit hat die Hydratation der Stärke durch Diastase näher untersucht und giebt darüber Folgendes an. Erhitze man 1000 Grm. Stärkekleister ($\frac{1}{10}$ Stärke enthaltend) mit 1 Grm. Diastase 12 Stunden lang auf 50°, so bleiben 8—10 pCt. unlösliche Bestandtheile zurück, während die Lösung ungefähr 5 pCt. Dextrin und zwei Zuckerarten enthält. Der eine Zucker reducirt alkalische Kupferlösung (Glucose), der andere dagegen ist auf dieses Reagens ohne Einwirkung, selbst nachdem er 5 Minuten lang mit 1-procentiger Schwefelsäure gekocht worden; er ist aber gährungsfähig. Dieser nicht reducirende Zucker bildet ungefähr $\frac{1}{4}$ der entstehenden Glucose.

Hr. Ph. de Clermont hat ein genaues Studium des Phenylsulfoharnstoffs



begonnen und theilt heute vorläufig folgende Resultate mit.

Er bereitet den Monophenylsulfoharnstoff durch Erhitzen von Anilinchlorhydrat und Ammoniumsulfocyanat in wässriger Lösung auf 100° und erzielt so eine sehr gute Ausbeute. Bleioxyd verwandelt diesen Sulfoharnstoff in Phenylcyanamid, wie Hr. Hofmann früher beobachtet. Salzsäure, Jod und Anilin geben Derivate, deren Untersuchung noch nicht vollendet ist. Sulfoharnstoff bleibt bei 120° unverändert, regenerirt aber bei 180° Ammoniumsulfocyanat. Mit Ammoniak giebt er Anilin und Ammoniumsulfocyanat.

Nach Versuchen von Hrn. Berthelot wird Acetylen durch Kaliumpermanganat vollkommen oxydirt, wenn man das Gas zuerst durch eine alkalische Permanganatlösung absorbiren lässt (es entsteht dabei Oxalsäure neben etwas Kohlensäure) und sodann die Flüssigkeit stark sauer macht. Acetylen kann daher durch Kaliumpermanganat bestimmt werden, wenn das Gasgemenge kein anderes durch dieses Reagens oxydirbares Gas enthält.

Isopropylalkohol wird durch Kaliumpermanganat nur sehr unvollständig verbrannt, selbst nach mehreren Stunden.

Aldehyd wird in saurerer Lösung nach 10 Minuten zu Essigsäure oxydirt; dabei muss ein grosser Ueberschuss an Schwefelsäure (circa 50 Aequivalente) und an Permanganat (ungefähr die dreifache theoretische Menge) angewendet werden; bei dieser Oxydation bildet sich nicht schwefelsaures Manganoxydul, sondern höhere Oxydationsstufen, die durch Aldehyd in der Kälte nicht reducirt werden, daher der Ueberschuss an dem Oxydationsmittel, welches gegenwärtig sein muss.

Die HH. Ch. Friedel und J. Guérin haben die verschiedenen Stickstoffitane dargestellt und diesen Theil der Geschichte des Titans bedeutend vereinfacht.

Das Stickstoffitan Ti_3N_4 kann leicht nach der Methode von Deville durch Behandeln von Salmiak mit Titanchlorid bereitet werden; es entspricht dem Tetrachlorid.

Die von Wöhler beschriebene Substanz TiN_2 , welche bei der Einwirkung von Ammoniak auf Titansäure entstehen soll, ist keine einheitliche Substanz, sie enthält noch Sauerstoff; erhitzt man Titansäure einige Stunden lang in trockenem Ammoniakgas zur hellen Rothgluth, so gelingt es, allen Sauerstoff zu entfernen und man erhält das dem Sesquioxyd entsprechende Stickstoffitan TiN oder Ti_2N_3 (Cyan der Titanreihe).

Die Operation nimmt weniger Zeit in Anspruch, wenn man die Titansäure durch Titansesquioxyd ersetzt. Das neue Stickstoffitan bildet ein messinggelbes Pulver, welches mit Kalihydrat Ammoniak entwickelt und an der Luft erhitzt, Titansäure hinterlässt.

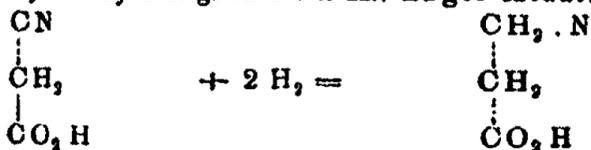
Seine Bildung ist schon früher beobachtet worden; Ebelmen zum Beispiel hatte es als goldgelben Anflug erhalten und als metallisches Titan betrachtet.

Erhitzt man das Azotin $Ti_2 N_4$ in Wasserstoffstrom zur Dunkelrothgluth, so bildet sich dasselbe Stickstoffitan $Ti_2 N_3$.

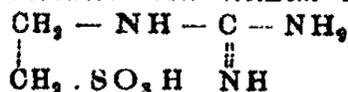
Lässt man Titandichlorid auf Ammoniak einwirken, so entsteht $Ti_2 N_4$, und es entwickelt sich Wasserstoff.

Hr. R. Engel hat im Anfange des Monats zur Erlangung der Doctorwürde der wissenschaftlichen Facultät der Sorbonne eine These über die Glycolle und ihre Derivate vorgelegt; ich habe schon mehrmals die Gelegenheit gehabt, die Arbeit des Hrn. Engel zu erwähnen und will hier nur einige noch nicht veröffentlichte Punkte berühren.

Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zink und verdünnte Schwefelsäure) auf Cyanessigsäure hat Hr. Engel Alanin erhalten.



Taurin verbindet sich mit Cyanamid, wenn man die beiden Körper in wässriger Lösung 5–6 Tage lang auf 100° erhitzt; die neue Substanz, das Taurocreatin oder vielmehr Tauroglycocyamin



scheidet sich beim Erkalten ab und wird durch ein oder zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt. Durch freiwilliges Verdunsten seiner Lösungen krystallisirt das Tauroglycocyamin in verworrenen Krystallblättchen, welche in trockner Luft trübe werden und in ein weisses Pulver zerfallen; dieselben enthalten ein Molekül Krystallwasser. Aus heisser Lösung scheidet es sich in harten, undurchsichtigen Krystallen ab, welche kein Wasser enthalten. Das Tauroglycocyamin löst sich bei 21° in 25.6 Th. Wasser, es ist dagegen unlöslich in Alkohol und Aether. Es schmilzt gegen 260° . Kali- und Baryhydrat zerlegen es in Kohlensäure, Ammoniak und Taurin.

Mit Silber und Quecksilberoxyd geht es, ähnlich wie das Creatin, Verbindungen ein.

460. R. Gerstl, aus London, den 3. December.

In der vorletzten Sitzung hatten wir die folgenden Mittheilungen:

„Ueber Aethylphenylacetylen“, von T. M. Morgan. Behandelt man das von Glaser zuerst dargestellte Natriumderivat des Phenylacetylen mit Jodäthyl, so erhält man ein Produkt, aus welchem durch sorgfältiges Fractioniren eine farblose, bei 201° C. siedende Flüssigkeit, Aethylphenylacetylen, abgeschieden werden kann. Das Monobromid dieses Körpers giebt beim Digeriren mit Natriumacetat

und nachheriger Behandlung mit Aetzkali einen bei 225° C. siedenden Alkohol von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O$.

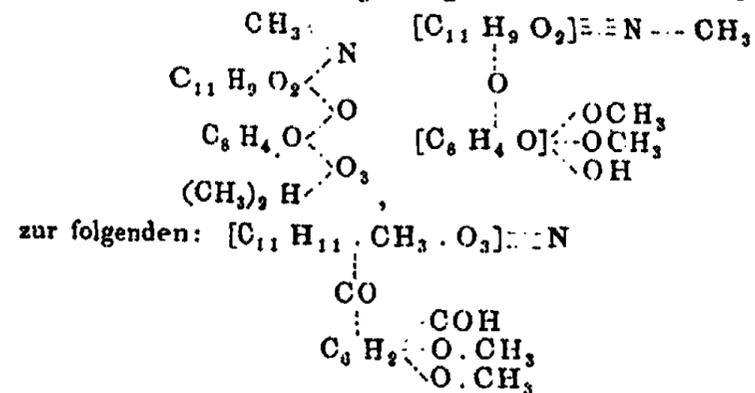
„Ueber Narcotin, Cotarnin und Hydrocotarnin“, von G. H. Beckett und C. R. Alder Wright. Löst man salzsaures Narcotin in kochendem Wasser und lässt man die Lösung abkühlen, so erhält man Krystalle eines nahezu die Formel $\bar{N}_5 H Cl$ besitzenden Salzes. Durch wiederholtes Lösen und Auskrystallisiren scheiden sich Krystalle ab mit nach und nach geringerer Menge von Salzsäure, bis endlich die Zusammensetzung $\bar{N}_7 H Cl$ oder $\bar{N}_8 H Cl$ erreicht wird.

Narcotin, Cotarnin und Hydrocotarnin verbinden sich mit Jodäthyl zu bezüglich $C_{12}H_{15}NO_7 \cdot C_2H_5J$, $C_{12}H_{15}NO \cdot C_2H_5J$, und $C_{12}H_{15}NO_3 \cdot C_2H_5J$, welche leicht in Aethylchloride, Aethylhydrate und Aethylplatinchloride mittelst $AgCl$, $AgHO$ u. s. w. überführt werden können. Behandlung der Aethylhydrate mit Jodäthyl bringt keine weitere Addition von C_2H_5 hervor. Es wären die Originalalkaloide somit als Nitrilbasen anzusehen, und man hätte die Umwandlung des Cotarnins in Hydrocotarnin durch Zutritt von zwei Wasserstoffatomen so zu betrachten, dass die zwei H an die Kohlenstoffgruppe, und nicht an die Stickstoffgruppe sich lagerten.

How behauptete, dass Narcotin und Cotarnin sich nicht direct mit Jodäthyl verbinden liessen, sondern dass die gegenseitige Einwirkung zu einer doppelten Zersetzung führte, und man nur die Jodwasserstoffsäuren genannter Basen erhalte; dies ist unrichtig. Alle Additionsprodukte des Narcotins zerfallen, wie jene des Narceins, leicht in das Alkaloïd und den Additionskörper.

Noch nicht zum Schluss gebrachte Versuche weisen auf ein inneres Verhältniss zwischen Narceïn und Narcotin hin; es finden sich Protocatechu- und Hemipinsäure unter den Oxydationsprodukten beider Körper.

Aus dem Nichtentstehen eines Acetylderivates bei Behandlung des Narcotins mit Essigsäureanhydrid wird die Abwesenheit der Gruppe HO geschlossen, und die Verfasser modificiren daher die von Matthiessen und Foster vorgeschlagenen zwei Formeln des Narcotins,



Da zu dieser Anschauung führenden experimentellen Resultate werden Verfasser in einer demnächstigen Mittheilung veröffentlichen. Die gegenseitige Stellung der Benzolseitenketten COH und OCH₃ ist dieselbe wie im Dimethylprotocatechualdehyd.

Hr. Pierce untersuchte die physiologische Wirkung einiger der obenerwähnten Derivate und fand unter anderm, dass das Chloräthylhydrocotarnin, verglichen mit dem Hydrochlorid, so gut wie inactiv ist. Die Aethylirung des Hydrocotarnins bewirkt somit in den physiologischen Eigenschaften eine ebenso nahrunghafte Aenderung als die Methylirung beim Strychnin.

Hr. Armstrong bekämpfte die von Hr. Wright aufgestellten Strukturformeln. Ich verschiebe den Bericht über die diesbezügliche Discussion bis nach der Veröffentlichung der von Hr. Wright angekündigten, auf dieser Frage weiteres Licht werfenden Experimente.

„Flüssige Kohlensäure in Höhlungen von Mineralien“, von W. N. Hartley. Verfasser nahm wahr, dass die Flüssigkeit in der Höhlung eines in seinem Besitz befindlichen Quarzstückes bei Erwärmen des Letztern auf 36° C. vollständig verschwand, aber beim Abkühlen wieder erschien. Er bestimmte hierauf den „kritischen“ Punkt und fand ihn zwischen 30.75 und 31° C. Da nun nach Andrews der kritische Punkt der Kohlensäure bei 30.92° C. liegt, so ist die Natur der Flüssigkeit im erwähnten Quarzstücke über jeden Zweifel hinaus festgestellt.

„Vorläufige Notiz über die Bildung von Cumarin, Cumarsäure und ähnliche Säuren“, von W. H. Perkin. Cumarin kann leicht dargestellt werden durch Kochen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Verschiedene Säuren entstehen, wenn man Benzol- und andere Aldehyde mit denselben Reagentien behandelt. Nach dieser Methode wurden bereits die folgenden Säuren dargestellt: Zimmtsäure, die α - und die β -Methyloxymimtsäure, Phenylcrotonsäure, Phenylacrylsäure und Cinnamylacrylsäure.

Bei der Eröffnung der Sitzung kündigte der Vorsitzende, Professor Abel, an, dass die Einrichtung des an den Sitzungssaal stossenden Laboratoriums beinahe vollendet sei, und dass nunmehr zum Vortrage kommende Mittheilungen erforderlichen Falles mit experimentellen Belegen unterstützt werden könnten.

In Anschluss an den in meinem jüngsten Briefe aufgefangenen Bericht über die chemische Abtheilung der diesjährigen Versammlung der *British Association* gebe ich hier eine flüchtige Skizze jener Mittheilungen, über die es mir gelang Nachrichten zu sammeln.

Hr. Vernon Harcourt beschrieb ein Verfahren zur Bestimmung des in Gestalt von Schwefelkohlenstoff im Leuchtgase vorkommenden Schwefels. Das Verfahren beruht auf der Umwandlung des Schwefelkohlenstoffes bei schwacher Rothgluth in Gegenwart von Wasserstoff

zu Schwefelwasserstoff und nachher erfolgender Bindung des Schwefels durch Blei.

Hr. W. A. Tilden sprach über die krystallinischen Bestandtheile der Aloë. Vor mehr als zwanzig Jahren fand Stenhouse eine krystallisirbare Substanz in den Barbados Aloë. Der dieser entsprechende Körper in der Zanzibar Varietät hat, nach Verfassers Studien, die Zusammensetzung $C_{16}H_{18}O_7$. Die Untersuchung der in Natal vorkommenden Arten ist noch nicht beendigt.

T. J. Fairley gab an, dass die meisten Mineralsäuren Gold, Silber und Platin mit Leichtigkeit lösen, wenn sie Wasserstoffsuperoxyd in Lösung erhalten.

T. E. Thorpe erhielt durch Eintröpfeln von Trifluorarsen in stark abgekühlten Pentachlorphosphor gasförmigen Pentafluorphosphor PF_5 .

Hr. A. Oppenheim theilte einiges über die Oxyvitinsäure mit.

Bei gelindem Erwärmen geht die Säure C_6H_2 $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ COOH \\ COOH \end{array} \right.$

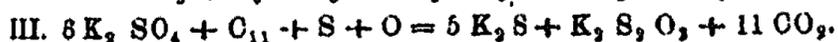
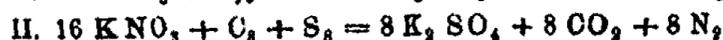
in C_6H_3 $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ OH \\ COOH \end{array} \right.$ über, und dieser Körper wird bei fortgesetztem

Erhitzen zu C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ OH \end{array} \right.$

Die von Oppenheim und Jackson über Mercaptanabkömmlinge gemachte Mittheilung ist bereits in diesen Blättern erschienen ¹⁾.

Hrn. Cayley's Aufsatz über „Analytische Formen, in der Mathematik Bäume genannt, auf die Theorie der chemischen Verbindung angewandt“, ist gleichfalls schon veröffentlicht worden ²⁾.

Hr. Debus besprach die Theorie der Zersetzung des Schiesspulvers beim Feuern. Die Zerlegung ginge in den folgenden Stadien vor sich:



Die ersten zwei Reactionen finden gleichzeitig statt

Die Berichte der von der Chem. Abtheil. der Brit. Assoc. zur Ergründung specieller Fragen ernannten Comité's waren kurz und gedrängt.

Das Comité zur Bestimmung des spec. Vol. von Flüssigkeiten berichtet durch Hrn. T. E. Thorpe, dass die Arbeiten im vergangenen Jahre vorwiegend auf die Erforschung der Richtigkeit der von Kopp aufgestellten Gesetze zielten.

¹⁾ Diese Ber. VIII, 1032.

²⁾ Diese Ber. VIII, 1056.

Hr. W. C. Roberts stattete Bericht über die Thätigkeit des zur Untersuchung der verschiedenen Goldprobirmethoden eingesetzten Comite's ab. Eine Normalgoldplatte wurde nach vielen Versuchen zu Stande gebracht und Theile derselben wurden an mehrere europäische Münzämter versandt. Die diesbezüglichen analytischen Berichte sind sehr günstig. Prof. Stok in Brüssel fand in 1000 Theilen 999.95 reines Gold. Ein Musterstück der Platte, durch Hrn. Zockyer spectroscopisch untersucht, zeigte die Abwesenheit von Silber, Kupfer und Eisen.

Ein zur Feststellung einer bessern Methode zur Bestimmung von Kali und Phosphorsäure in Handelsprodukten organisirtes Comite hat auf ein Circular an alle bekannten englischen Chemiker zahlreiche Antworten erhalten, aber ein Urtheil darüber abzugeben, welches der vielen analytischen Verfahren das empfehlenswertheste wäre, verschoben.

Das Comite zur Verwerthung des Cloakenwassers hatte im abgelauenen Jahre nicht viel Neues zu Tage gefördert, allein das Wenige ist ziemlich wichtig. Von dem den Feldern durch Berieselung zugeführten Stickstoff wurden in den Feldprodukten 31.8 pCt. wiedergewonnen. Der in den Drainwässern fortgehende Stickstoff wurde nicht quantitativ bestimmt, allein es ist beobachtet worden, dass die Abzugwässer der Felder viel reiner als in früheren Jahren waren, so dass, wie es scheint, die Fähigkeit des Bodens Cloakenwasser zu reinigen, mit der Zeit zunimmt. Sollten fernere Beobachtungen dies bestätigen, so ist den Gegnern der Irrigationsmethode eine weitere Spanne Grundes entzogen worden. Der Berichterstatter, Prof. Corfield, kündigte ferner an, dass das Comite seine Arbeiten im kommenden Jahre mit vermehrtem Eifer fortsetzen werde.

Ueber Hrn. H. E. Armstrong's Comitebericht über isomere Cresole fehlen mir nähere Angaben.

461. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Dingler's polytechnisches Journal.

(Bd. 218, Heft 8.)

Schwarz, H. Mittheilungen aus dem chemisch-technologischen Laboratorium der technischen Hochschule in Graz. S. 211.

Bessemeren 211. Gold in Schwefelkies 212. Verarbeitung von Galmeschlamm 212. Mattätzen und Blankbrennen des Messings 214. Analyse von Fledermaus-Guano 215. Einfaches Pyrometer 215. Methylamin-Vorkommen 217. Dialysirung von Kuhharn M. A. 218. Vorkommen von Baryt im Gichtstaube 219. Continuirliche Bildung von Salpetersäure aus Ammoniak und Luftsaurestoff 219. Theebestimmungen 220. Schlamm von Kaolin 221.

- Amerikanischer Zinkofen mit Gasfeuerung auf den Werken von Mathissen und Hegeler in LaSalle (Illinois). M. A. S. 222.
 Neue Condensationsvorrichtungen für Bleihütten. M. A. S. 228.
 Philipp Hess. Ueber die Bestimmung der Entzündungstemperatur explosiver Stoffe. S. 227.
 H. Meidinger. Die Fortschritte in der künstlichen Erzeugung von Kälte und Eis. (Schluss.) S. 280.
 A. Frank. Vorkommen und Verarbeitung der Kalisalze in Kalusz. S. 248.
 F. Bode. Ueber Thibault's Apparat zur Fabrikation von Superphosphat. S. 249.
 R. Wagner. Ueber die Verwendbarkeit des Broms in der Hydrometallurgie, der Probirkunst und der chemischen Technologie. S. 251.
 Kent, W. Ueber die rasche Zerstörung des Eisens an Eisenbahnbrücken. S. 257.
 Bell, J. L. Die Anwendung von gebranntem Kalk als Zuschlag beim Hohofen betrieb. S. 260.
 Griessmayer. Malligand's Ebulioskop. S. 262.
 Dupuy, A. Ueber directe Bildung von Methylviolett auf der Baumwollfaser. S. 266.
 Baker, W. H. Analyse eines Grubenwassers aus der Empire-Mine der Luzerne-Company. S. 267.
 Schwarz und Lintner. Das Hopfen der Bierwürzen. S. 268.
 Bartley, E. H. Bestimmung des Antimons. S. 270.

II. Archiv der Pharmacie.

(Bd. IV, Heft 4.)

- Geissler, E. Ueber den Bitterstoff von Solanum Dulcamara. S. 289.
 Husomann, Aug. Ueber haltbare Flaschenfüllung der natürlichen Eisensäuerlinge. S. 310.
 Rayet, G. Ueber das Spektrum der Sonnen-Atmosphäre. S. 325.
 Baillon, H. Ueber die Jaborandis. S. 327.
 Sellén. Liq. ad serum lact. par. S. 333.
 Vulpius, G. Ueber die Alchemisten. (Fortsetzung und Schluss.) S. 342.

III. Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Wien.

(Heft V, Mai.)

- Lieben. Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers. (III. Abhandlung.) S. 767.

IV. Comptes rendus.

(No. 18, 19.)

- Markovnikoff, L. Sur les lois qui régissent les réactions de l'addition directe. p. 776.
 Becquerel. Mémoire sur la mesure des affinités dans la réaction, l'une sur l'autre, de deux dissolutions, en prenant pour bases les forces électromotrices. p. 808.
 Pierre, Is. Sur les alcools qui accompagnent l'alcool vinique. p. 808.
 Pierre, Is. Sur l'épuisement du sol par les pommiers. p. 810.
 Thenard, P. Observations relatives à la Communication précédente de M. Is. Pierre. p. 812.
 Commaille, A. Note sur le dosage de la caféine et la solubilité de cette substance. p. 817.
 Commaille, A. Sur un procédé pour séparer la cholestérine des matières grasses. p. 819.
 Levi, Michel. Sur les divers modes de structure de roches éruptives, étudiées au microscope. p. 820.
 Fleury, G. Recherches sur l'inversion du sucre de canne par les acides et les sels. p. 823.

V. Bulletin de la société chimique de Paris.

(T. XXIV, No. 8, 9, 10.)

- Grimaux, E. Recherches synthétiques sur le groupe urique. p. 337.
 Atterberg, A. Sur quelques ferrocyanures. p. 355.
 Atterberg, A. Sur quelques combinaisons du glucinium. p. 358.
 Widman, O. Sur la formation d'alizarine par la réduction de l'acide rufgallique. p. 369.
 Mermet, A. Sur un réactif très-sensible propre à reconnaître les sulfocarbonates de monosulfure (MS, CS_2) en dissolution. p. 433.
 Mermet, A. Réactions permettant de distinguer les sulfocarbonates de monosulfure (MS, CS_2), des sulfocarbonates de bisulfure (MS^2, CS_2). p. 434.
 Mermet, A. De quelques sulfocarbonates métalliques doubles. p. 434.
 Delachaux et Mermet. Sur un composé de platine, d'étain et d'oxygène analogue au pourpre de Cassius. p. 435.
 Lorin. Faits relatifs à l'étude des alcools polyatomiques proprement dits. — Application à un nouveau mode d'obtention de l'acide formique cristallisable. p. 436.
 Champion et Pellet. Sur le mode de décomposition des corps explosifs comparés aux phénomènes de sursaturation. p. 439.
 Champion et Pellet. Note sur l'emploi de la liqueur de Fehling. p. 444.
 Champion et Pellet. Note sur les sulfures de phosphates de cuivre. p. 446.
 Champion et Pellet. Note sur la décomposition de l'iodure et du chlorure d'azote. p. 447.
 Champion et Pellet. Acide nitrotrique. p. 448.
 Durwell, Eug. Notices diverses. p. 450.
 Tscherniak, J. Note sur la dichloréthylamine. p. 451.

VI. Maandblad voor Natuurwetenschappen.

(Ge Jrg. No. 2.)

- Buyt Ballot, C. H. D. Openbare brief an Dr. J. H. van't Hoff.
 Renesse, J. J. van. Over de inwerking van zilvernitriet op benzyljodide.
 Renesse, J. J. van. Over de vorming van magnesium-ammonium-phosphaat.
 Dibbits, H. C. Jets over luchtdichte sluiting eener droogklok.

Preis-Aufgaben

der

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE ROUEN

(nach Programm).

CONDITIONS DU CONCOURS.

Dans la séance générale de décembre 1876, la Société industrielle de Rouen décernera des récompenses aux auteurs qui, sur le rapport de ses Comités, auront répondu d'une manière satisfaisante aux diverses questions énoncées ci-après.

Ces récompenses consisteront en *médailles d'or* (d'une valeur de 300 francs), *médailles de vermeil* et *d'argent*. Toutefois, la Société pourra ajouter à ces récompenses une certaine somme en argent, lorsque l'importance des travaux méritera cette faveur.

Les Mémoires présentés au Concours devront être adressés à *M. le Président de la Société industrielle de Rouen, au plus tard le 1. octobre 1876.*

Les travaux couronnés pourront être publiés par la Société.

Les Mémoires ne devront pas être signés; ils seront revêtus d'une épigraphe et accompagnés d'un pli cacheté qui portera extérieurement l'épigraphe du Mémoire et contiendra intérieurement le nom, la qualité et l'adresse de l'auteur.

PROGRAMME DES PRIX.

Arts chimiques.

I. *Médaille d'or* pour une substance pouvant remplacer l'albumine d'œufs dans toutes ses applications à l'impression des tissus et présentant une notable économie sur le prix de l'albumine.

II. *Médaille d'or* pour une source nouvelle d'albumine obtenue, soit en extrayant cette substance de produits naturels non encore utilisés dans ce but; soit en transformant en albumine d'autres matières protéiques. Ces procédés d'extraction ou de transformation devront être applicables industriellement et fournir un produit comprenant tous les usages de l'impression.

III. *Médaille d'argent* pour le meilleur remplaçant, comme prix et comme résultat, du sulfure de cuivre dans le noir d'aniline par impression et aérage.

IV. *Médaille de vermeil* pour un nouveau noir vapeur aussi intense et aussi solide que le noir d'aniline, n'affaiblissant pas le tissu et pouvant s'imprimer avec toutes les autres couleurs sans qu'il y ait altération réciproque aux points de contact.

V. *Médaille de vermeil* pour le meilleur procédé de noir d'aniline par teinture sur coton.

VI. *Médaille de vermeil* pour une laque foncée rouge ou violette obtenue avec les matières colorantes de la garance, soit naturelles, soit artificielles.

VII. *Médaille de vermeil* pour un orange vif et solide ne coûtant pas plus cher que l'orange de chrome, ne noircissant pas par l'hydrogène sulfuré et pouvant être appliqué à l'albumine.

VIII. *Médaille de vermeil* pour un jaune ou un orange vif et solide se combinant avec les mordants d'alumine dans les rouges vapeur savonnés.

IX. *Médaille d'or* pour un vert transparent vif et intense, pouvant s'appliquer sur tissus de coton associé aux couleurs à l'alizarine et aussi solide que ces dernières. Le prix devra en permettre l'emploi industriel.

X. *Médaille d'or* pour la préparation industrielle de l'indigotine artificielle.

XI. *Médaille d'or* pour une matière colorante bleue, solide, susceptible des mêmes applications et d'un prix moins élevé que l'indigo.

XII. *Médaille de vermeil* pour un procédé permettant de fabriquer des pièces bleu d'indigo uni, depuis le bleu pâle jusqu'au bleu foncé, par un seul foulardage et en nuances aussi vives que le bleu euvé.

XIII. *Médaille de vermeil* pour un nouveau procédé permettant de fixer chimiquement le bleu d'indigo par vaporisage.

— La couleur obtenue devra avoir la nuance et la solidité du bleu dit solide et pouvoir s'associer aux autres couleurs vapeur.

XIV. *Médaille de vermeil* pour l'une ou l'autre des couleurs suivantes:

Rouge vif minéral;
Violet minéral foncé;
Vert minéral foncé.
Grenat plastique;
Rose vif minéral.

Ces couleurs devront être suffisamment résistantes à la lumière et aux agents chimiques, et réunir les conditions nécessaires pour une bonne application à l'albumine.

XV. *Médaille de vermeil* pour un moyen nouveau de fixer les couleurs d'aniline, présentant sur l'albumine des avantages de solidité et de prix.

XVI. *Médaille de vermeil* pour un épaississant nouveau remplaçant la gomme du Sénégal dans tous ses emplois et présentant une économie sur cette dernière.

XVII. *Médaille de vermeil* pour une substance fournissant un apprêt inaltérable à l'humidité et aussi économique que les apprêts à la fécule.

XVIII. *Médaille d'or* pour la production de l'ozone à l'état concentré.

— Jusqu'à présent on ne dépasse guère 200 à 250 milligrammes d'ozone par litre d'oxygène odorant; le prix serait accordé pour une proportion double d'ozone.

XIX. *Médaille d'or* pour un procédé industriel de préparation de l'ozone.

— Le prix de revient étant évalué à cinquante fois le prix du chlore à puissance de décoloration égale, par exemple sur l'indigo.

XX. *Médaille de vermeil* pour une nouvelle application de l'ozone.

— On a principalement en vue la génération de matières colorantes ou l'emploi industriel de l'ozone dans le blanchiment.

XXI. *Médaille de vermeil* pour la production économique de l'eau oxygénée.

— Le prix serait accordé pour un mode de production ne dépassant pas dix fois le prix du chlore à puissance de décoloration égale, par exemple sur l'indigo.

XXII. *Médaille de vermeil* pour la production industrielle de l'oxygène par un procédé plus économique que les moyens connus.

XXIII. Médaille d'or pour un moyen rapide et exact de déterminer le pouvoir réducteur d'une houille ou d'un charbon quelconque.

— Le pouvoir réducteur d'un combustible pouvant donner, par comparaison, des indications approximatives sur son pouvoir calorifique, on demande un mode d'essai remplaçant la réduction de la litharge (procédé Berthier) par celle d'un corps dont le produit de réduction pourrait être dosé par méthode volumétrique.

XXIV. Médaille de vermeil pour la découverte d'un emploi dans les arts métallurgiques ou céramiques des pyrites de fer désulfurées par le grillage.

— Les soufflères de France produisent annuellement 80,000 T. de pyrites de fer grillées. Ces résidus, composés en majeure partie d'oxyde de fer très-fortement calciné et, dès lors, insoluble dans l'eau et dans les acides, ne sont guère utilisés qu'en remblais.

XXV. Médaille de vermeil pour une méthode de conditionnement des filés et tissus de coton, écrus, blanchis ou teints.

— Cette méthode devra permettre de doser, avec promptitude et précision, la quantité réelle de coton pur desséché à 100° contenue dans un poids donné de filés et de tissus.

XXVI. Médaille de vermeil pour un Mémoire sur les meilleures mesures à prendre pour obtenir l'adoption d'une échelle aréométrique uniforme et invariable.

— On a principalement en vue les liquides compris entre les densités 1 et 2. (Voir la Note sur l'Aréomètre de Baumé, *Bulletin de la Société Industrielle de Rouen*, 1878, pages 53—61.)

XXVII. Médaille d'or pour un Manuel pratique d'essais chimiques, comprenant le dosage et l'évaluation centésimale en matière utile de la plupart des produits employés dans les industries de la teinture et de l'impression.

XXXI. Médaille d'or pour un procédé de concentration ou de précipitation de l'azote et de l'acide phosphorique contenus dans les matières fécales, urines, eaux vannes et eaux d'égouts, fournissant un engrais d'au moins 5 pCt. d'azote et de 20 pCt. d'acide phosphorique.

— Le prix de revient du kilogramme d'azote ne devra pas excéder 1 fr. 50, et celui du kilogramme d'acide phosphorique ne pas excéder 0 fr. 60.

XXXIV. Médaille d'or pour un pyromètre donnant exactement les températures au-dessus de 300°.

Berichtigungen.

No. 13. Seite 947, Zeile 8 v. o. lies: „thermischen“ statt „theoretischen“.

- 14. - 1175, - 7 v. o. lies: „C, H, Cl, N, O“ statt
„C, H, Cl, N, O“.

Nächste Sitzung: Montag, 13. December.



A handwritten signature in black ink, appearing to be 'P. Puff', written in a cursive style. The signature is enclosed within a faint, hand-drawn oval border.

geb. 8. März 1817
gest. 30. Nov. 1875

Sitzung vom 13. December 1875.

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

Das Protokoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Präsident theilt mit, dass die Gesellschaft schon wieder einen schmerzlichen Verlust erlitten habe durch den am 30. November erfolgten Tod von Emil Kopp, Professor der Chemie an dem eidgenössischen Polytechnikum zu Zürich. Durch seine zahlreichen Arbeiten auf dem Gebiete der technischen Chemie und zumal durch den glücklichen Ueberblick über verschiedene Zweige derselben, welche er von Zeit zu Zeit gegeben, sei Kopp in den weitesten Kreisen bekannt und geschätzt gewesen. Seine Schüler haben in ihm einen hingebenden Lehrer, seine Freunde einen treuen, stets hilf- und opferwilligen Freund verloren. Für die deutsche chemische Gesellschaft habe der Heimgegangene schon seit vielen Jahren ein lebhaftes Interesse bekundet, welches die Gesellschaft im Jahre 1872 durch Ernennung zum auswärtigen Vorstandsmitgliede anzuerkennen bemüht gewesen sei. Der Verstorbene sei auch Mitglied der bei Berathung der neuen Statuten eingesetzten Commission gewesen, und habe die Lösung ihrer Aufgabe mit Rath und That in dankenswerthester Weise gefördert. Noch vor wenigen Wochen habe die Commission in dieser Angelegenheit Briefwechsel mit ihm gepflogen. Er zweifle nicht, dass sich der Vorstand in kurzer Frist in der Lage befinden werde, der Gesellschaft eingehendere Mittheilungen über Kopp's vielbewegtes Leben, sowie über seine umfassenden Leistungen vorzulegen.

Die Gesellschaft erhebt sich von ihren Sitzen, um dem ehrenden Andenken, welches sie dem Heimgegangenen widmet, einen Ausdruck zu leihen.

Zwei fernere Verluste, so fährt der Präsident fort, hat die Gesellschaft durch den Tod ihres Mitgliedes, Hrn. Dr. Rittershausen in Herborn, und durch den Tod ihres früheren Mitgliedes, Herrn Professor Otto Schultzen, zu beklagen, welcher nach langen Leiden in Neustadt-Eberswalde verschieden ist. Auch ihr Andenken ehrt die Versammlung durch Erhebung von den Sitzen.

Gewählt werden:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

Dr. J. Conen, Albrechtstrasse 6a.,

W. Hammerschlag, Organ. Labor. d. Gewerbeacademie;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. Gustav Bunge. Docent der Physiologie in Dorpat,
 augenblicklich Strassburg, Neuer Fischmarkt 11. II.,
 Rabe, stud. chem., Universitätslaboratorium Kiel,
 Ernst Greif, Hochstrasse 61, Aachen,
 Gustav Christern,
 Gottfried Haass,
 Otto Lietzenmeyer,
 Theodor Mehlis,
 Ludwig Rösch,
 Friedr. Valentiner,
 Ernst Weiss,
 Ernst Way,

Chemisches Laboratorium der
 Universität Erlangen.

Hr. Wichelhaus theilt mit, dass nach Angabe des Hrn. Berg-
 rath Weddiag Indium-haltige Lauge von Hrn. Hüttdirector Illing
 zu Altenauer Hütte (Harz) zum Preise von 4 Mark pro Ballon von
 2 Centner Inhalt zu beziehen sei. Die Menge an Indium sei nicht
 festgestellt. Die Lauge enthalte ausserdem Schwefelsäure, Arsen-
 säure, etwas Kupfer und Nickel.

Hr. Darmstädter zeigt zwei Gläser mit krystallisirtem Glycerin
 vor. Unter 63 Fässern mit Glycerin, welche aus Moskau bezogen
 wurden, seien 7 im krystallisirten Zustande angelangt, obgleich die
 Qualität des Glycerins in allen Fässern dieselbe gewesen sei. Mit
 Hülfe dieser Krystalle sei es ihm gelungen, reines, wasserfreies, auf
 6—7° unter 0° abgekühltes Glycerin leicht zur Krystallisation zu
 bringen. Der Thaupunkt befinde sich bei etwa 10° +. Einen prak-
 tischen Werth habe die Krystallisation des Glycerins bisher nicht
 erlangt.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

E. Obach: Ueber das Verhalten der Amalgams und der geschmolzenen Legirun-
 gen gegen den galvanischen Strom und über die Natur der bei der Amalga-
 mation der Metalle auftretenden elektrischen Ströme. Inaugural-Dissertation.
 Berlin 1876. (Vom Verf.)
 Der Naturforscher. November.
 Polytechnisches Notizblatt, No. 22, 23.
 Repertorium der Naturwissenschaften. November.
 Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel, VI Th., 2. Heft.

Als Austausch:

J. Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 179, Heft 1 u. 2.
 Chemisches Centralblatt. No. 47—49.
 Deutsche Industriezeitung. No. 47—49.
 Journal für praktische Chemie. Bd. XII, No. 5, 6, 7, 8, 9.
 Monatsberichte der Kgl. Akad. der Wissenschaften zu Berlin. Juni, Juli, August.
 Neues Repertorium für Pharmacie. Heft 10.

Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbeflusses in Preussen.
 Sitzungsbericht vom 4. October 1876.
 Centralblatt für Agriculturchemie. December.
Archives des sciences physiques et natur. de Genève. No. 216. (November.)
Bulletin de l'Académie royale de Belgique. No. 9, 10.
Bulletin de la Société chimique de Paris.
Moniteur scientifique Quesneville. December.
Revue scientifique. No. 22, 23, 24.
Journal of the Chemical Society. November.
Maandblad voor Natuurwetenschappen. 6. Jaary. No. 3.
Gazzetta chimica italiana, fasc. 7, 8.

Durch Kauf:

Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 218, Heft 4, 5.
Comptes rendus. No. 20, 21, 22, 23.

Mittheilungen.

462. F. von Dechend und H. Wichelhaus: Ueber Einwirkung von Anilin auf Nitrobenzol.

(Mittheilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. Juni von Hrn. Wichelhaus.)

Die Einwirkung von Anilin auf Nitrobenzol ist in letzter Zeit mehrfach Gegenstand der Besprechung in diesen Berichten gewesen¹⁾. Nachdem die Thatsache mitgetheilt war, dass diese Reaction im grossen Maassstabe zur Herstellung von Fuchsin benutzt werde, wurde darauf hingewiesen, dass kleinere Versuche dieser Art seit 1860 von verschiedenen Chemikern angestellt worden seien. Dabei blieb unerwähnt, dass Städeler im Jahre 1865²⁾ solche Versuche unter sehr bestimmt angegebenen Verhältnissen und mit auffallendem Resultate ausgeführt hat. In der That schienen die Städeler'schen Versuche für die Technik zunächst wenig Werth zu haben, weil sie mit reinem Anilin und Nitrobenzol ausgeführt wurden und zu einem blauen Farbstoff führten, während die Versuche, welche technisch benutzbar werden sollen, stets mit toluidin- resp. nitrotoluolhaltigen Substanzen ausgeführt werden und die Bildung rother Farbstoffe bezwecken. Nichtsdestoweniger erscheint es richtig, eine an und für sich nicht ganz klare Reaction zuerst unter Einhaltung der einfachsten Bedingungen zu studiren und wir erklären daher in dieser Mittheilung hauptsächlich die Einwirkung reinen Anilins auf reines Nitrobenzol,

¹⁾ Diese Ber. VI, 25. 428. 1072.

²⁾ Aus Vierteljahrsschr. der naturforsch. Ges. in Zürich, X. in Journ. pr. Ch. XCVI, 65.

indem wir den Verlauf der Reaction bei Anwesenheit von Toluidin oder Nitrotoluol nur mit vorläufigen Bemerkungen schliesslich erwähnen.

1) Untersuchung des Städeler'schen Biau's.

Städeler's Versuche wurden mit Hinzufügung von Salzsäure angestellt. Ein besseres Mittel der Wasserentziehung aus dem Gemisch von Anilin und Nitrobenzol haben wir nicht gefunden. Im Uebrigen wurde Folgendes beobachtet.

Das Gemisch von zwei Aequivalenten Anilin und einem Aequivalent Nitrobenzol wurde mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und die Luft vollkommen aus der Einschmelzröhre ausgetrieben, um alle fremden Einwirkungen unmöglich zu machen und die Röhre dann sechs Stunden lang der Temperatur von 230° ausgesetzt. Als die Röhre nun nach dem Erkalten herausgenommen wurde, zeigte sich ein unerwarteter Anblick. Der Röhreninhalt war in drei scharf getrennte Theile zerfallen. Ueber einem festen blauschwarzen Lack befand sich eine Flüssigkeit, die klar und farblos, mit Wasser und Alkohol, aber nicht mit Aether mischbar, sich als Wasser erwies. Unter dem Farbstoff aber sassen, dicht an einander gedrängt, Krystalle, die ein starkes Brechungsvermögen des Lichtes besaßen. Sie waren mit Leichtigkeit von der festen Masse zu trennen und entwickelten, für sich mit Natronlauge übergossen, starken Ammoniakgeruch. Verschiedene Operationen lieferten eine beträchtliche Menge dieser Krystalle, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser auf ihren Stickstoffgehalt in ihrer Platindoppelverbindung untersucht wurden. Dadurch erwiesen sie sich als Salmiak.

Der rückständige spröde Farblack wurde pulverisirt, mit Kali versetzt und durch überhitzten Wasserdampf von den etwa noch unzersetzt gebliebenen Oelen befreit. Nach dem Trocknen bei 100° C. wurde er unter Zusatz von Essigsäure in siedendem Alkohol gelöst, wozu bisweilen tagelange Digestionen erforderlich sind. Das Filtrat lässt dann auf Zusatz von Kaliumhydroxyd die Base fallen, welche bei 100° getrocknet, auf ihre Zusammensetzung untersucht wurde. Die Bestimmungen ergaben:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	83.60	84.14	—	—	—	—
H	5.12	5.30	—	—	—	—
N	—	—	10.4	10.5	10.34	11.06

Diesen Zahlen sehr nahe liegende Procente verlangt ein Körper, dessen Zusammensetzung $C_9 H_6 N$ ist:

C	84.38
H	4.69
N	10.92.

Es mag hinzugefügt werden, dass es durchaus gerathen ist, zur Erlangung eines reinen Produktes die oben angegebene Temperatur und die Dauer der Einwirkung innezuhalten, widrigenfalls man ein Gemenge mehrerer Farben erhält. Kenntlich wird dies, sobald man das in Alkohol gelöste Produkt mit Ammoniak übergiesst. Liegt ein Gemenge vor, so schlägt die Farbe augenblicklich aus Blau in Braun um, der reine Körper bewahrt hingegen seine ursprüngliche blaue Farbe. Auch löst sich das Gemenge nach einstündigem Digeriren mit concentrirter Schwefelsäure in Alkalien mit brauner, der reine Körper mit blauer Farbe.

Ob das angenommene Molekulargewicht $C_9 H_8 N$ richtig ist oder nicht, konnte durch die Analyse des salzsauren Salzes annähernd weiter aufgeklärt werden.

Die Bereitung desselben wurde durch Auflösen der Base in Anilin und Fällen des Salzes mittelst wässriger Salzsäure versucht. Durch heisses Wasser entfernt man das anhaftende salzsaure Anilin, sowie die freie Salzsäure.

Verschiedene Analysen von Produkten solcher Darstellungen ergaben keine übereinstimmende Zahlen.

Als aber dann die Base in Nitrobenzol gelöst, trockenes Salzsäuregas zugeleitet und das entstandene Salz mit Aether und Benzol abgewaschen wurde, fanden sich 12,8 pCt. Salzsäure in dem Produkte.

Die Theorie für $C_{18} H_{12} N_2 HCl$ verlangt: 12,48.

Dass Nitrobenzol als Lösungsmittel der Farbbase benutzt wurde, fand seinen Grund in ihrer Unlöslichkeit oder vielmehr grossen Schwerlöslichkeit in siedendem Alkohol, während Anilin gleichfalls ausgeschlossen werden musste, weil dessen Trennung vom Farbstoff zu umständlich war. Die Fällung des letzteren aus Nitrobenzol mit der dreifachen Menge Aether geschah hingegen ziemlich leicht und vollständig. Zuzufolge der Analysen der Base und des salzsauren Salzes halten wir demnach die Städeler'sche Substanz für $C_{18} H_{12} N_2$ und nennen sie Triphenylendiamin. Als Gleichung für ihre Bildungsweise aus Anilin und Nitrobenzol gilt:



d. h. es fordern zwei Moleküle Anilin zur Blaubildung ein Molekül Nitrobenzol; ein Verhältniss, das schon Städeler durch quantitative Versuche ermittelt hatte.

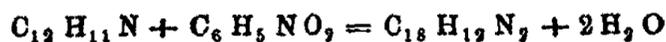
Weitere Bestätigungen dieser Auffassung ergeben sich aus folgenden Bildungsweisen des Triphenylendiamin's auf anderen Wegen.

2) Bildung des Triphenylendiamins aus Diphenylamin und Nitrobenzol.

Dass der Process der Blaubildung verwickelter Art ist, geht schon aus obiger Gleichung hervor. Es war ungewiss, ob sich zuerst

Ammoniak oder Wasser abspaltete, ob ferner beide Wassermoleküle zugleich oder nach einander austraten und ob in erster Phase Anilin auf Anilin oder Anilin auf Nitrobenzol wirkte. Jede dieser Möglichkeiten verlangte verschieden zusammengesetzte Zwischenprodukte, und zwar musste Diphenylamin das Zwischenprodukt sein, wenn, wie das Aussehen der Röhren zu lehren schien, zuerst Ammoniak austrat.

Die Gleichung:



führte dann zu demselben Endprodukt.

Gleiche Äquivalente Diphenylamin und Nitrobenzol wurden daher mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und nach dem Zuschmelzen der Röhre 8 Stunden lang bei 230° digerirt. Es war nach dieser Zeit, dem Aussehen nach zu urtheilen, ein dem früheren gleicher Lack entstanden. Ueber ihm befand sich Wasser, von Salmiak aber war nichts zu entdecken. Da indessen der Process möglicher Weise noch nicht beendigt war, wurde dieselbe Röhre weitere 12 Stunden derselben Temperatur ausgesetzt. Auch da hatte keine Salmiak Ausscheidung stattgefunden.

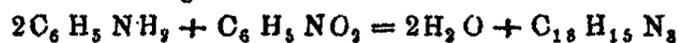
Der dunkelfarbige, sprüde Lack wurde nun derselben Reinigung unterworfen, wie früher der aus Anilin mit Nitrobenzol gewonnene. Das Diphenylamin, wie Nitrobenzol, wurde durch überhitzten Wasserdampf entfernt, der Rückstand nach dem Entfernen der in Wasser löslichen Substanzen in siedendem Alkohol unter Zusatz von Essigsäure gelöst und aus dem Filtrat durch Alkali die Base niederschlagen. Von derselben wurden zwei Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen und eine Stickstoffbestimmung gemacht mit folgendem Resultat:

Theorie für $C_{18}H_{15}N_2$.	Gefunden.		
	I.	II.	III.
C 84.38	84.70	84.09	—
H 4.69	4.65	4.93	—
N 10.92	—	—	10.92.

Da auch in den Eigenschaften vollständige Uebereinstimmung herrschte, halten wir den aus Diphenylamin und Nitrobenzol gewonnenen Farbstoff für Triphenylendiamin und für identisch mit dem aus Anilin und Nitrobenzol erhaltenen Städeler'schen Körper.

3) Bildung von Triphenylendiamin aus Azodiphenylblau und Bildungsweise des letzteren.

Wenn man annimmt, dass bei der Triphenylendiaminbildung aus Anilin und Nitrobenzol zuerst Wasser und dann Ammoniak austritt, so führt die Gleichung:



auf ein Zwischenprodukt, welches die Zusammensetzung des Violanilins von Girard und de Laire, sowie des Azodiphenylblau's von A. W. Hofmann hat. Es fragte sich, ob eine dieser Substanzen, auf anderem Wege bereitet, sich leicht in Triphenylendiamin überführen liess. Zur Beantwortung dieser Frage kam uns zu statten, dass Azodiphenylblau in der Fabrik von Martius & Mendelssohn nach dem bekannten Verfahren von Hofmann im Grossen bereitet wird und uns freundlichst überlassen wurde. In der Fabrik wird das Azodiphenylblau selbst sogleich in Sulfosäure verwandelt, so dass man es nur als Rohprodukt mit verschiedenen anorganischen, wie organischen Körpern verunreinigt, erhalten kann. Um es von den Beimengungen zu befreien, wurde dasselbe mit verdünnter Salzsäure gewaschen, worin sich Spuren von Eisen und Alkalisalzen lösten. Durch Natronlauge wurde die Salzsäure entfernt und die Base nach dem Trocknen mit kaltem Alkohol ausgezogen, nach welcher Behandlung bisweilen noch ein geringer Rückstand blieb, der sich erst in siedendem Alkohol nach Zusatz von Essigsäure löste. Die Hauptmasse befand sich in dem kalten, alkoholischen Auszuge, aus dem sich die Base nach Entfernung des Alkohols auf Zusatz von Wasser abschied. Getrocknet lieferte sie Zahlen, die mit der von Hofmann gegebenen Formel $C_{18}H_{15}N_3$ übereinstimmten. Die Base wurde nun mit trockener Salzsäure gesättigt und das Salz darauf im Oelbade auf 215° erhitzt. Augenblicklich begann die Sublimation von Salmiak und als nach Beendigung der Operation die übliche Reinigung des Farbstoffs vorgenommen wurde ergaben sich bei der Bestimmung der Base folgende Zahlen:

Die Theorie für $C_{18}H_{15}N_3$ verlangt:		Versuch.
C	84.38	83.50
H	4.7	5.15
N	10.92.	

Da die Eigenschaften übereinstimmten, so folgt hieraus genügend, dass durch trockenes Erhitzen vom salzsauren Azodiphenyldiamin auf 215° Triphenylendiamin unter Ammoniakabspaltung gebildet wird.

Andererseits liess sich leicht darthun, dass bei gemässiger Einwirkung von Anilin und Nitrobenzol eine Base von der Zusammensetzung $C_{18}H_{15}N_3$ entsteht.

Zu diesem Zwecke wurden salzsaures Anilin und Nitrobenzol der Einwirkung der Wärme bei 210° in zugeschmolzenen Röhren ausgesetzt.

Nach Verlauf von vier Stunden wurde die Operation unterbrochen.

Die Salmiakabscheidung hatte eben begonnen und die vorher feste Masse eine dünnflüssige, harzartige Beschaffenheit angenommen. Wasser war in bedeutender Menge über dem Lack zu bemerken. Nach Zusatz von Alkali und Abtreiben der unveränderten Oele löste

sich der Rückstand mit braunrother Farbe in kaltem Alkohol. Dieser wurde verjagt und die abgeschiedene Farbsubstanz mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Aus der darauf folgenden Lösung des salzsauren Salzes in kaltem Alkohol schied sich die Base auf Zusatz von Wasser und Alkali als brauner Lack ab. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen:

Theorie für $C_{12}H_{10}N_2$.	I.	II	III.
C 79.12	79.46	79.5	—
H 5.49	5.5	5.13	—
N 15.38	—	—	15.5;

ferner:

IV. 11.4 pCt. H Cl.

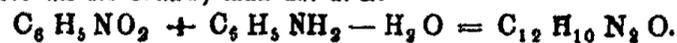
V. 11.47 pCt. H Cl.

Die Theorie für $C_{12}H_{10}N_2 H Cl$ verlangt 11.7 pCt. H Cl.

Es war von Interesse, zu versuchen, beliebig grosse Quantitäten dieser Verbindung in offenen Gefässen zu erhalten. Alle darauf hingeworfenen Versuche missglückten aber, so lange in gläsernen Gefässen bei 200° gearbeitet wurde, welche Temperatur nicht überschritten werden durfte, um nicht ein durch $C_{12}H_{10}N_2$ verunreinigtes Produkt zu bekommen. Als bald aber verlief die Reaction mit ziemlicher Schnelligkeit und grosser Vollkommenheit schon bei 160 bis 170°, als die gläsernen Gefässe mit eisernen vertauscht wurden, wobei dann die Einwirkung so rasch und plötzlich eintrat, dass ein Theil der Substanzen aus dem Digestor herausgeschleudert wurde. Die Reinigung der Substanz war nicht wesentlich von der früheren verschieden. Nur war es jetzt zur Nothwendigkeit geworden, nach dem Abblasen der unveränderten Oele zum Ausziehen des Farbstoffes durchaus alkalisch gemachten Alkohol zu nehmen, weil die Schmelze stets eine grössere oder geringere Menge von Eisensalzen enthielt. Dieselbe Wirkung, welche ein Arbeiten in eisernen Gefässen that, wurde auch durch Zusatz von Spuren von Eisenchlorid zu dem in Glas befindlichen Gemische von Nitrobenzol und Anilin erreicht.

Die so erhaltenen Basen sind dem Azodiphenylblau in jeder Beziehung gleich.

Zergliedert man nun den Process des Wasseraustritte aus dem Gemisch von Nitrobenzol und Anilin noch weiter, so giebt die Gleichung für den Austritt des ersten Moleküls H_2O weiter Zwischenprodukte an die Hand; man hat z. B.



$C_{12}H_{10}N_2O$ ist die Formel des Azoxybenzols und es schien gerathen, auch damit einen Versuch anzustellen. Gleiche Aequivalente von diesem und von salzsaurem Anilin verwandelten sich beim Erhitzen in zugeschmolzenen Rohre auf 230° in einen blauen Farb-

stoff. Neben ihm befanden sich im Rohre Wasser und eine geringe Menge Salmiak. Letzterer trat bei kürzerer Wirkungsdauer und niedrigerer Temperatur nicht auf. Der auf letztere Weise bereitete Lack wurde durch Benzol von unzersetztem Azoxybenzol befreit, das Benzol seinerseits durch Aether verdrängt, der getrocknete Rückstand nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure in kaltem Alkohol gelöst und durch Alkali daraus gefällt. So war eine Substanz gewonnen, die die Eigenschaften des Azodiphenylblaus besass, und bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

Die Theorie für $C_{18}H_{15}N_3$ verlangt:		Gefunden.
C	79.12	79.1
H	5.49	5.5
N	15.38.	

Es entsteht also auch aus Azoxybenzol mit salzsaurem Anilin das Azodiphenylblau nach folgender Gleichung:



Ob nun Azoxybenzol wirklich als Zwischenprodukt bei der Triphenylendiaminbildung aus Anilin und Nitrobenzol auftritt, hat sich nicht entscheiden lassen. Doch erscheint es entschieden richtiger, den Verlauf des Processes so aufzufassen, dass zuerst Wasser und dann Ammoniak austritt, wodurch dann die Entstehung von Diphenylamin als Zwischenprodukt ausgeschlossen und diejenige von Azodiphenylblau angenommen wird.

Dem Azodiphenylblau entspricht das Rosanilin, wenn man nun statt reinen Anilins und Nitrobenzols methylhaltige Produkte in's Spiel bringt. Wir haben die Vorschriften von Couper¹⁾ insofern durchaus brauchbar gefunden, als Rosanilin in erheblicher Menge nach denselben erhalten wird. Die Identität der Farbbase wurde durch Analyse und eingehenden Vergleich der Eigenschaften festgestellt. Die Ausbeute betrug bei Anwendung von 324 Grm. Mischung von Nitrobenzol und Anilinöl 50 Grm. krystallisiertes, salzsaures Rosanilin, also 15.4 pCt. dieser Base neben mancherlei andern Farbstoffen.

Welchen Einfluss die Aenderung der Vorschriften haben kann, bleibt zu ermitteln. Hier sei nur noch bemerkt, dass ein dem Triphenylendiamin entsprechendes, also nur durch 1 Molekül Ammoniak unterschiedenes Produkt aus dem Rosanilin nicht erhalten werden konnte. Beim Erhitzen mit Salzsäure verräth das Auftreten von Methylamin, dass die eintretende Spaltung einen andern Verlauf nimmt.

¹⁾ Dingler, polyt. Journ. Bd. 191, S. 479.

463. Ennes de Souza: Zur Kenntniss der Amalgame.

(Mitgetheilt von V. Merz.)

(Eingegangen am 7. December; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Literatur über die Amalgame ist eine sehr umfangreiche¹⁾, trotzdem fehlen, wie es scheint, noch Versuche über das Verhalten der Amalgame bei Temperaturen wenig oberhalb des Siedepunktes vom Quecksilber. Es war mithin nicht ohne Interesse zu ermitteln, ob unter den obigen Umständen atomistisch zusammengesetzte Rückstände entstehen und also die Amalgame in dieser Beziehung das Verhalten von chemischen Verbindungen zeigen oder nicht.

Hr. E. de Souza hat auf meinen Wunsch die hier bezüglichen Versuche übernommen und zunächst Silberamalgame so lange bei der Temperatur des siedenden Schwefels erhalten, bis sein Gewicht so gut wie constant blieb.

Derart behandeltes Amalgam enthielt noch an Quecksilber 12.61 und 12.74 pCt.; die Formel $Ag_3 Hg$ verlangt 12.47 pCt.

Goldamalgame hatte unter denselben Umständen an Quecksilber zurückgehalten 10.02 und 10.05 pCt.; berechnet für $Au_2 Hg$ 10.13 pCt.

Diese obigen Werthe sprechen offenbar dafür, dass wirkliche chemische Verbindungen vorliegen.

Hr. de Souza wird die Versuche über Amalgame weiter ausdehnen, hierbei namentlich auch den Einfluss verschiedener Temperaturen berücksichtigen und darüber später ausführlich berichten.

Zürich, Universitätslaboratorium, December 1875.

464. L. H. Friedburg: Ueber Schwefelkohlenstoff.

(Vorläufige Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei Anstellung von Versuchen, welche die vollständige Reinigung des Schwefelkohlenstoffs bezweckten, bin ich zu einigen neuen Ergebnissen gelangt, welche den Schwefelkohlenstoff auch als ein Lösungsmittel für Dämpfe hinstellen.

Von den vielen, zur vollständigen Reinigung des Schwefelkohlenstoffs vorgeschlagenen Methoden, z. B. Reinigung durch Stehenlassen über Aetzkalk und nachheriges Destilliren über an der Luft geglühtes und durch Wasserstoff wieder reducirte Kupferspäne, ferner durch Schütteln mit metallischem Quecksilber und folgendes Behandeln

¹⁾ Siehe Gmelin's Handbuch der unorg. Chemie.

mit Sublimat, endlich durch oftmaliges Destilliren über irgend ein reines, farbloses Pflanzenfett, beispielsweise Palmöl, ist nach vielen Erfahrungen die letztgenannte Methode die zweckmässigste.

Ich konnte jedoch in allen Fällen kein ganz vollendet reines Produkt erhalten, vielmehr fanden sich nach der Verdampfung stets noch Spuren von fremden Substanzen als Rückstand. Namentlich bei der im Grossen so sehr zweckmässigen Reinigung vermittelt Destilliren über reine, farblose Pflanzenfette, die die schwefelhaltigen Verunreinigungen des Schwefelkohlenstoffs sehr vollkommen zurückhalten, fand sich dagegen stets ein geringer Fettgehalt im Destillat.

Da die chemischen Handbücher angeben, dass Salpetersäure ohne Einwirkung auf tropfbar flüssigen Schwefelkohlenstoff sei, so schien mir hier ein Schlussreinigungsmittel gegeben, welches ich auch sofort und mit Erfolg angewandt habe, um mir im Kleinen chemisch reinen Schwefelkohlenstoff darzustellen. Im Grossen wird man sich mit der Reinigung durch Pflanzenfett begnügen.

Ich nahm rothe rauchende Salpetersäure, fügte Schwefelkohlenstoff, der über Pflanzenfett gereinigt war, hinzu und liess die Flüssigkeiten unter öfterem Umschütteln während 24 Stunden stehen. Zunächst fällt auf, dass die rothen Dämpfe von Untersalpetersäure vom Schwefelkohlenstoff gelöst werden, so dass beide Flüssigkeitsschichten (die Säure wie der Schwefelkohlenstoff) nahezu gleichgefärbt erscheinen. Giesst man den Schwefelkohlenstoff ab und filtrirt ihn, so erhält man eine je nach der Temperatur mehr oder weniger rothbraun gefärbte Flüssigkeit, eben eine Lösung von Untersalpetersäure in Schwefelkohlenstoff, die an feuchter Luft raucht und sich wochenlang unverändert erhält.

Dasselbe Resultat erzielt man durch Behandeln von Schwefelkohlenstoff mit rauchender Salpetersäure am Rückflusskühler auf dem Wasserbade.

Fügt man in beiden Fällen zu dem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Salpetersäure möglichst kaltes Wasser, so erhält man ausser der salpetersäurehaltigen Flüssigkeit einen Schwefelkohlenstoff von rosa bis violetter Farbe, der, einige Male mit Wasser gewaschen, milchig trübe von Wasserbeimengung erscheint, filtrirt aber eine klare, violett gefärbte Flüssigkeit von sehr grossem Lichtbrechungsvermögen darstellt, und zwar von grösserem als das des Schwefelkohlenstoffs ist.

Destillirt man aus dem Wasserbade mit der Vorsicht, dass das Wasser nur 50° bis 60° C. warm ist, so geht der Schwefelkohlenstoff über, während das den Schwefelkohlenstoff violett färbende Produkt zurückbleibt. Destillirt man aus kochendem Wasser, so wird Schwefelkohlenstoff, der violette Farbe angenommen hat, mit übergerissen. Der abdestillirte Schwefelkohlenstoff, noch einige Mal mit Wasser gewaschen, vom Wasser getrennt, filtrirt und destillirt, ist chemisch rein.

Die genauen Bestimmungen des specifischen Gewichtes, des Siedepunktes und der sonstigen Eigenschaften des so gereinigten Schwefelkohlenstoffs werde ich mit der Zeit ausführen, um zu prüfen, ob dieselben mit den bisher über den Schwefelkohlenstoff angegebenen Eigenschaften zusammentreffen.

Da ich die Substanz, welche dem Schwefelkohlenstoff die violette Farbe ertheilt, bisher in zu geringer Menge erhalten habe und nur angeben kann, dass sie leicht zersetzbar ist, sauer reagirt, fest und von brauner Farbe ist und Schwefel zu enthalten scheint, so lasse ich es dahingestellt, ob die Bildung dieser Substanz stets beim Behandeln von Schwefelkohlenstoff mit rauchender Salpetersäure und Wasser vor sich geht, oder ob sie abhängig von einer Verunreinigung des Schwefelkohlenstoffs ist.

Uebrigens entfärbt sich der violett gefärbte Schwefelkohlenstoff beim Behandeln mit Thierkohle. Im geschlossenen Glasrohre auf ungefähr 120° C. erhitzt, zersetzt er sich unter Gelbfärbung, Abscheidung von Kohle und von schwefliger Säure, und nur mässiger Druck giebt sich beim Oeffnen des Rohres kund.

Aber auch hier konnte ich beobachten, dass der Schwefelkohlenstoff schweflige Säure gelöst enthielt und stark schwefligsaure Reactionen zeigte. F. Sestini¹⁾ hat früher beobachtet, dass verdichtetes Schwefligsäureanhydrid sich ohne Veränderung in dem Schwefelkohlenstoff auflöst, oder sich mit demselben mischt.

Da die Violettfärbung des Schwefelkohlenstoffs nicht eintritt, wenn man die braune Lösung von Untersalpetersäure in Schwefelkohlenstoff durch Waschen mit Wasser von der Untersalpetersäure befreit, sondern nur bei Zersetzung der rothen rauchenden Salpetersäure mit Wasser bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff, so konnte es möglich scheinen, dass die entstehende salpetrige Säure violettfärbend eingewirkt hatte. Ich leitete deshalb, vermittelst arseniger Säure bereitete, salpetrige Säure in Schwefelkohlenstoff. Der Schwefelkohlenstoff löst auch diese, wird aber nicht violett; sondern er nimmt die bekannte blaugrüne Färbung des Salpetrigsäureanhydrids an.

Die Gemische von Schwefelkohlenstoff und Untersalpetersäure, sowie von Schwefelkohlenstoff und salpetriger Säure lassen sich unverändert zusammen destilliren.

Ich habe zur Prüfung der Entstehung der violettfärbenden Substanz grössere Mengen durch rauchende Salpetersäure gereinigten Schwefelkohlenstoffs dargestellt und denselben der Behandlung mit rauchender Salpetersäure und Wasser unterworfen, wobei wiederum Violettfärbung in derselben Stärke eintritt.

Aus dem Mitgetheilten ergiebt sich: 1) dass zur vollständigen

¹⁾ Jahresbericht für Chemie 1868. S. 152.

Reinigung des Schwefelkohlenstoffs die Anwendung von rother rauchender Salpetersäure zu empfehlen ist, und 2) dass der Schwefelkohlenstoff auch gasförmige Substanzen, zunächst Untersalpetersäure, salpetrige Säure und schweflige Säure löst. Ich bemerke hierzu, dass bekanntlich der Rohschwefelkohlenstoff, wie er aus den Darstellungsretorten im Grossen abdestillirt, Schwefelwasserstoffgas, wahrscheinlich auch Kohlenoxysulfid in beträchtlicher Menge enthält.

Diese Versuche werden von mir fortgesetzt¹⁾, vor Allem, um die quantitativen Verhältnisse der Aufnahme von gasförmigen Körpern durch Schwefelkohlenstoff festzustellen, ferner um andere Dämpfe und Gase auf ihr Verhalten zum Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur sowohl, als im geschlossenen Rohre in der Wärme zu prüfen.

Berlin, den 9. December 1875.

465. F. A. Flückiger: Zersetzung des weissen Präcipitats durch Jod.

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

Bei der Besprechung des weissen Präcipitats wird man nicht leicht unterlassen, der merkwürdigen Zersetzungen zu gedenken, welche dasselbe durch Jod, Brom und Chlor erfährt, wie Schwarzenbach²⁾ gezeigt hat.

Ich erlaube mir, darauf aufmerksam zu machen, dass der Eingriff des Jods in die Moleküle des Präcipitates ganz ohne Vermittelung einer Flüssigkeit vor sich gehen kann. Mischt man z. B. 3 At. Präcipitat mit 4 At. Jod unter heftigstem Reiben zusammen, so tritt allerdings zunächst keine Veränderung ein, lässt man aber das Pulver ruhig stehen, so verpufft es nach kurzer Zeit; das heisst, je nach der Menge der Mischung, je nach der Form der Reibschale, je nach dem Verfahren und der Temperatur, innerhalb einer Viertelstunde oder etwas später. Ohne Zweifel beruht diese, nicht eigentlich sehr heftige, wenigstens nicht von einem Knalle begleitete Verpuffung auf der Bildung und dem Zerfalle von Jodstickstoff oder Jodamin. Auffallend ist allerdings, dass diese Zersetzung plötzlich, ohne äussere Veranlassung und gefahrlos vor sich geht, sofern man nämlich den Versuch mit nur wenigen Grammen ausführt. Neben Stickstoff (den ich zwar nicht nachgewiesen habe) entweicht dabei auch sehr viel Joddampf, und die Wärmeentwicklung ist so beträchtlich, dass der Rückstand sich ziem-

¹⁾ Ueber die Einwirkung des mit Dämpfen oder Gasen gesättigten Schwefelkohlenstoffs auf andere Körper werde ich demnächst berichten.

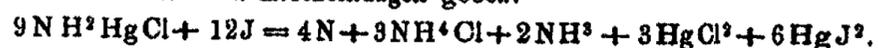
²⁾ Kopp-Will'scher Jahresbericht 1862, 219. — Diese Berichte VIII, 1281.

lich fest zusammengesintert zeigt. Er ist durch gelbes Quecksilberjodid gefärbt, welches beim Reiben in die rothe Form übergeht.

Die Zersetzung des Präcipitats durch Jod pflege ich ferner sehr bequem in der Weise vorzuführen, dass ich sie durch Zusatz von Wasser regulire, womit ich keineswegs behaupte, dass der Verlauf des Processes alsdann genau derselbe sei. Wohl aber geht aus den in dieser Notiz niedergelegten Thatsachen hervor, dass Jod ohne weiteres auf den Präcipitat einwirkt, dass dieses auch der Fall ist, wenn die beiden Substanzen mit Wasser befeuchtet zusammengebracht werden und dass es demgemäss nicht auffallen kann, auch den Alkohol dem Wasser ähnlich, doch viel energischer wirken zu sehen.

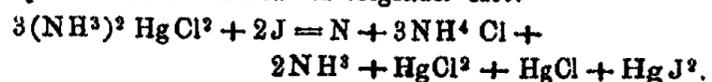
Mischt man Präcipitat und Jod in den oben angegebenen Verhältnissen und befeuchtet das Pulver mit Wasser, so beginnt sofort die Zersetzung und verräth sich durch fortwährendes Knistern, welches stundenlang andauert. Giebt man z. B. in ein möglichst kleines Kölbchen 2.26 Gramm Präcipitat, gemischt mit 1.52 Jod und 6.5 Wasser, setzt eine Gasentwickelungsöhre auf und befordert den Process durch gelegentliches, heftiges Umschütteln des Kölbchens, so lassen sich im Laufe eines halben Tages gegen 40 CC. Stickgas sammeln; jeder der schwachen, doch auf ein paar Schritte Entfernung immerhin deutlich wahrnehmbaren, knisternden Explosionen entsprechen einige Blasen Stickstoff, so dass sich der Versuch in hohem Grade zur Demonstration empfiehlt. Die übrigen Zersetzungsprodukte sind Salmiak, Ammoniak, Quecksilberchlorid, Quecksilberjodid.

Die folgende Gleichung mag ein ungefähres Bild des Verlaufes dieser auffallenden Erscheinungen geben:



Wenn aber auch dieses Schema die Endprodukte der Vorgänge zusammenfasst, so darf es nicht den Anspruch erheben, den vollen Einblick in dieselben zu bieten. Höchst wahrscheinlich tritt vorübergehend auch Jodstickstoff auf und die verschiedenen Verhältnisse, in denen man Jod und Präcipitat zusammenbringen kann, werden sicherlich Unterschiede in den Ergebnissen der Reaction bedingen.

Auch das sogenannte schmelzbare Präcipitat wird durch Jod zersetzt, der Hauptsache nach vielleicht in folgender Art:



Dagegen wirkt das Jod unter obigen Umständen auf jene gelbe Verbindung¹⁾, welche nach dem Auswaschen des weissen Präcipitats zurückbleibt, nur sehr wenig ein; in diesem Atomcomplexe



¹⁾ Gmelin-Kraut, Handbuch der Chemie III, S. 887. „Oxydimercuriammoniumchlorid“. U. U.

ist das Amid, wie es scheint, zu fest gebunden. Beim Zusammenreiben mit Jod bildet sich ganz ruhig anfangs Quecksilberjodür; nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen mit Wasser, Quecksilberjodid.

Durch unterbromige Säure oder Lösungen ihrer Alkalisalze wird der weisse Präcipitat nicht unter so lebhaft prasselnder Verpuffung zerlegt wie durch Jod bei Gegenwart von Wasser.

466. Aug. Laubenheimer: Ueber Metachlornitrobenzol und einige gechlorte Azoverbindungen.

(Eingegangen am 11. December; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

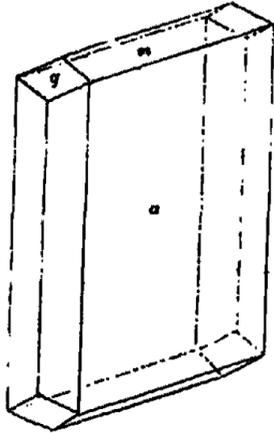
Vor einiger Zeit habe ich¹⁾ mitgetheilt, dass beim Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Nitrobenzol ein Chlornitrobenzol entsteht, welches seinem Schmelzpunkte nach mit dem Metachlornitrobenzol identisch ist. Beilstein und Kurbatow²⁾ haben inzwischen meine Versuche wiederholt und sie bestätigt gefunden. Ich hatte früher das Chlornitrobenzol durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, da bei dieser Behandlung ein Rückstand blieb, der sich als Hexachlorbenzol C_6Cl_6 erwies. Kekulé³⁾ erhielt nun durch Erhitzen von Nitrobenzol mit Brom, neben Stickstoff Bromderivate des Benzols und konnte danach das Hexachlorbenzol durch analoge Einwirkung des Chlors auf Nitrobenzol entstanden sein. Ich habe mich jedoch davon überzeugt, dass beim Einleiten von Chlor in reines, jodhaltiges Nitrobenzol Hexachlorbenzol in nachweisbarer Menge nicht gebildet wird, und dass das bei früheren Versuchen beobachtete Hexachlorbenzol aus dem angewandten Nitrobenzol beigemengtem Benzol entstand. Es ist daher bei Anwendung von reinem Nitrobenzol die Destillation mit Wasserdämpfen für die Reindarstellung des Chlornitrobenzols unnöthig und genügt hierzu mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol. Aus dem von dem rohen Chlornitrobenzol abgesaugten, flüssigen Theil lässt sich durch fractionirte Destillation und Abkühlen der Fractionen noch viel Metachlornitrobenzol gewinnen. Es krystallisirt beim Erkalten der warmen, alkoholischen Lösung in schwach gelblich gefärbten, abgeplatteten Prismen, welche bisweilen eine Länge von 5 Cm. erreichen. Hr. C. Bodewig in Strassburg hatte die Güte, diese Krystalle zu untersuchen und theilte mir derselbe hierüber Folgendes mit:

¹⁾ Diese Berichte VII, S. 1765.

²⁾ Diese Berichte VIII, S. 1417.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 172.

„Krystallsystem: rhombisch.
Elemente: $a : b : c = 0.5608 : 1 : 0.4975$.



Formen.

$$\begin{aligned} p &= \infty P \\ a &= \infty \bar{P} \infty \\ m &= \bar{P} \infty \\ q &= \bar{P} \infty. \end{aligned}$$

Winkel:

	Beobachtet	Berechnet.
$\angle a : p$	$119^\circ 17'$	
$\angle p : p'$	$121^\circ 28'$	$121^\circ 26'$
$\angle a : m'$	$116^\circ 27'$	
$\angle q : q'$	$97^\circ 2'$	$96^\circ 51'$
$\angle q : p$	$125^\circ 14'$	$125^\circ 22'$

Die Auslöschungsrichtungen stehen auf den beiden Spaltungsebenen (nach $\infty P \infty$ vollkommen, $\infty \bar{P} \infty$ unvollkommen) gerade. Die Ebene der optischen Axen ist $\infty \bar{P} \infty$. Die Axe c ist die erste Mittellinie und negativ. Ein Schliff nach der Basis zeigt die Werthe der Axenwinkel in Luft für:

Li = Roth	Na = Gelb	Tl = Grün
$90^\circ 55'$	$91^\circ 28'$	$91^\circ 46'$

Der stumpfe optische Axenwinkel konnte weder in Luft noch in Oel gemessen werden. Bezüglich obiger Winkelwerthe ist zu bemerken, dass die Domenflächen wenig glänzend sind und die Bestimmung der Axe c genauer sein könnte.“

Die grösseren Krystalle zeigen im Innern eine Trübung, wodurch eine Dreiecksfläche abgegrenzt wird, deren eine Kante mit der Combinationskante der Brachydomen zusammenfällt.

Das Metachlornitrobenzol riecht stark bittermandelartig, sublimirt schon bei niederer Temperatur in sehr langen, platten, glänzenden, biegsamen Nadeln, schmilzt bei 44.2° (corr. 44.4°)¹⁾ und siedet unter einem Druck von 740.7 Mm. bei 227.0° (corr. 235.6°). In Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und heissem Alkohol ist es leicht löslich, weniger in kaltem Alkohol. Es bildet leicht übersättigte Lösungen. Ich habe das durch Chloriren von Nitroben-

¹⁾ Griess, sowie Beilstein und Kurbatow geben den Schmelzpunkt des Metachlornitrobenzols (aus Dinitrobenzol) übereinstimmend zu 46° an. Indem ich etwa 6 Grm. reines Chlornitrobenzol (aus Nitrobenzol) durch fünfmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in 5 etwa gleiche Theile spaltete und von jeder Fraction fünfmal den Schmelzpunkt bestimmte, erhielt ich 25 Schmelzpunktsbestimmungen, von denen 21 den Schmelzp. zu 44.2° , je 2 ihn zu 44.1 und 44.8° ergaben. Bei diesen Beobachtungen wurde ein geprüftes, in $\frac{1}{10}$ Grade getheiltes Geissler'sches Thermometer benutzt.

verläuft die Reaction durchaus ruhig. Beim Erkalten erstarrt das Produkt zu einem rothbraungefärbten Krystallbrei. Auch durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gelingt es nicht, einen hartnäckig anhaftenden, rothen Farbstoff zu entfernen, wohl aber erhält man durch öfter wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle reines Dichloroxazobenzol. Noch leichter gelingt die Reinigung des von der Mutterlauge getrennten Rohproduktes durch Kochen der mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzten Lösung in Eisessig und einmaliges Umkrystallisiren des beim Erkalten sich abscheidenden Dichloroxazobenzols aus Alkohol. Der rothe Farbstoff wird ferner zerstört durch Erwärmen mit wässriger Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. und durch weiteres Erhitzen der geschmolzenen Substanz auf etwa 200°. Das reine Dichloroxazobenzol krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, hell ockerfarbenen, platten, langen Nadeln. Es schmilzt bei 97°, sublimirt bei etwa 180° in platten Nadeln und verpufft schwach bei stärkerem Erhitzen im Reagensrohr unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohle. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich schwer in kaltem Eisessig, ziemlich leicht in Aether, heissem Eisessig, kochendem Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Nitrobenzol. Bei 18° erfordert 1 Th. Dichloroxazobenzol etwa 350 Th. Alkohol von 85 Gew.-pCt. zur Lösung. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und beim Kochen dieser Lösung erhält man eine schön roth gefärbte Flüssigkeit. Die Analyse des Dichloroxazobenzols ergab:

Berechnet.			Gefunden.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C ₁₂	144	53.93	54.3	—	—	—	—
H ₈	8	3.00	3.5	—	—	—	—
Cl ₂	71	26.59	—	26.76	26.71	26.45	—
N ₂	28	10.49	—	—	—	—	10.9
O	16	5.99	—	—	—	—	—
	267	100.00.					

Durch Kochen mit rauchender Salpetersäure wird das Dichloroxazobenzol in eine in Alkohol sehr schwer lösliche und daraus in kleinen, gelblichen Nadeln krystallisirende Nitroverbindung übergeführt. Beim Erwärmen derselben mit Natronlauge und etwas Schwefelammonium oder Zinnchlorür entsteht eine intensiv fuchsinroth gefärbte Lösung, die sich beim Stehen an der Luft oder bei Zusatz eines Ueberschusses des Reductionsmittels wieder entfärbt.

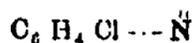
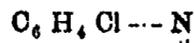
Kocht man Dichloroxazobenzol mit alkoholischem Schwefelammonium am Rückflusskühler unter Einleiten von Schwefelwasserstoff und zeitweiligem Ersatz des verflüchtigten Ammoniaks, so entsteht Dichlorhydrazobenzol

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdots \text{NH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} - \text{NH} \end{array}, \text{ das man durch Abdestillieren}$$

ren des Alkohols und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol in kleinen, glänzenden, fast farblosen Kryställchen erhält, welche eine den einfachen Gypskrystallen ähnliche Form besitzen. Schmelzpunkt 94° . In Alkohol ist es leicht, in Aether sehr leicht löslich. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe. Die Analyse ergab:

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C ₁₉	144	56.92	—	—
H ₁₀	10	3.95	—	—
Cl ₂	71	28.06	28.6	—
N ₂	28	11.07	—	11.46
	253.			

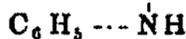
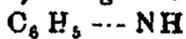
Das Dichlorhydrazobenzol geht beim Erwärmen seiner alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid leicht in Dichlorazobenzol



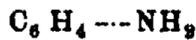
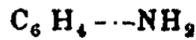
über. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in längeren, orangeröthen Nadeln, schmilzt bei 101° , ist in kaltem Alkohol nur wenig löslich und löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Chlor	28.29	28.41.

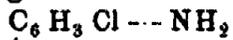
Bekanntlich hat Hofmann ¹⁾ nachgewiesen, dass bei Einwirkung von Säuren auf Hydrazobenzol



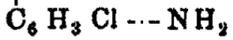
unter molekularer Umlagerung Diamidodiphenyl (Benzidin) entsteht. Das



Dichlorhydrazobenzol verhält sich nun dem Hydrazobenzol ganz analog und geht beim Erwärmen mit Salzsäure in Dichlordiamidodiphenyl



über. Die aus der Lösung des salzsauren Salzes

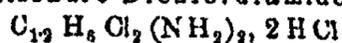


durch Ammoniak gefällte Base krystallisirt aus Alkohol in kleinen, glänzenden, flachen Prismen, schmilzt bei 163° (corr. 166.8°), ist in Wasser fast unlöslich, löst sich ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether. Da eine vollständige Analyse des salzs. Salzes (s. u.) ausgeführt wurde, so haben wir uns mit einer Chlorbestimmung begnügt. Diese ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Chlor	28.06	28.42.

¹⁾ Jahresber. f. 1863, 424.

Das aus dem Dichlorhydrazobenzol durch Erwärmen mit Salzsäure dargestellte salzsaure Dichlordiamidodiphenyl



ist meist violett gefärbt, wird aber bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zuhilfenahme von Thierkohle farblos. Es bildet kleine Blättchen und ist in Wasser ziemlich löslich, fast unlöslich in concentrirter Salzsäure. Die Analyse des über Kalk getrockneten Salzes gab folgende Werthe:

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C ₁₂	144	44.17	44.24	—	—
H ₈	12	3.68	4.05	—	—
Cl ₄	142	43.56	—	43.82	—
N ₂	28	8.59	—	—	8.9
	326	100.00.			

Die aus der Lösung des salz. Salzes durch salpeters. Silber fällbare Menge Chlor betrug 21.74 pCt., für $C_{12}H_8Cl_2(NH_2)_2, 2HCl$ berechnet sich 21.78 pCt.

Das Platinchloriddoppelsalz $C_{12}H_8Cl_2(NH_2)_2, 2HCl + PtCl_4$ ist ein in Wasser sehr schwer löslicher, dem Ammoniumplatinchlorid gleichender Niederschlag. Es zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Das salpetersaure Salz bildet weisse Blättchen. Das schwefelsaure Salz krystallisirt in weissen, sehr kleinen Nadelchen, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

Das mit dem oben erwähnten isomere Dichloroxazobenzol aus Parachlornitrobenzol (Schmelzp. 83°) wurde früher von Heumann¹⁾, sowie von Hofmann und Geyger²⁾ untersucht. Heumann erhielt es durch Uebergiessen von Parachlornitrobenzol mit wenig Alkohol, Versetzen mit concentrirter alkoholischer Kalilauge und Erhitzen. Er beschreibt die Reaction als eine sehr heftige. Da die Einwirkung von verdünnterer alkoholischer Kalilauge auf Metachlornitrobenzol sich so ruhig vollendet, habe ich Hrn. W. Will veranlasst, zu untersuchen, ob sich nicht durch Anwendung verdünnterer Kalilauge eine glatte Ueberführung des Parachlornitrobenzols in Dichloroxazobenzol erzielen lasse. Diese Versuche ergaben, dass beim Erhitzen von 5 Th. Parachlornitrobenzol mit 2 Th. Aetzkali und 25 Th. Alkohol (85 Gew.-pCt.) am Rückflusskühler im Wasserbade die Reaction durchaus ruhig verläuft. Die Reinigung des Productes gelingt sehr leicht durch Kochen der Lösung in Eisessig mit einigen Tropfen Salpetersäure und nachheriges einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol.

Das von mir³⁾ durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge

¹⁾ Diese Berichte V, 910.

²⁾ Ibid. 915.

³⁾ Diese Berichte VII, 1600.

auf Dichlornitrobenzol (Schmelzp. 54.5°) dargestellte Tetrachlor-

oxazobenzol $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \text{---} \text{N} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \text{---} \text{N} \end{array}$ bildet in reinem Zustande sehr

kleine, hellgelb gefärbte Nadelchen, welche bei 141.5° schmelzen. Man erhält es zuerst in etwas bräunlich carminrothen Nadelchen, deren Farbe sich auch bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol nicht ändert. Durch Thierkohle, leichter noch durch Kochen mit Eisessig und etwas Salpetersäure lässt sich der Farbstoff entfernen. Es ist bemerkenswerth, dass der noch anhängende, rothe Farbstoff die quantitative Zusammensetzung des Präparates nur sehr wenig beeinflusst, insofern bei der Analyse eines fast carminroth gefärbten Tetrachloroxazobenzols folgende Zahlen erhalten wurden:

Berechnet.		Gefunden.					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C ₁₂	144 42.86	43.23	—	—	—	—	—
H ₆	6 1.79	1.94	—	—	—	—	—
Cl ₄	142 42.26	—	42.3	42.46	42.4	42.1	—
N ₂	28 8.33	—	—	—	—	—	8.2
O	16 4.76	—	—	—	—	—	—
	336 100.00.						

Giessen, Universitätslaboratorium, im Dec. 1875.

467. Lothar Meyer: Vorlesungsversuch zur Erklärung der Verdampfung ohne Schmelzung.

(Mittheilung aus dem chem. Laborat. des Polytechnik. zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 13. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bekanntlich gehen manche Stoffe, z. B. das Arsen, bei gewöhnlichem Druck erhitzt, unmittelbar aus dem starren in den gasförmigen Zustand über, ohne erst zu schmelzen, während sie bei höherem Drucke geschmolzen werden können. Dass dieses Verhalten wesentlich durch den Druck bedingt wird, lässt sich sehr leicht und anschaulich auf folgende Art zeigen. In zwei gleiche 20 bis 30^{mm} weite und 0.3 bis 0.4^m lange, rund zugeschmolzene Glasröhren bringt man einige Gramme Jod, zieht die Röhren am oberen Ende aus, pumpt die eine derselben möglichst luftleer, während man in der anderen die Luft durch gelindes Erwärmen nur etwas verdünnt, und schmilzt dann beide Röhren zu.

Erwärmt man nun das Jod in beiden Röhren durch die Flamme Bunsen'scher Brenner, so schmilzt das im lufthaltigen Robre (vorausgesetzt, dass seine Quantität nicht gar zu gering ist), während sich

zugleich ein intensiv gefärbter, fast undurchsichtiger Dampf entwickelt. Kehrt man das Rohr um, so fließt das geschmolzene Jod herab und erstarrt in Streifen an den kälteren Theilen der Wandung. In dem luftleeren Rohre dagegen schmilzt das Jod nicht, sondern verdampft sogleich. Zwischen der erhitzten Glaswand und den Krystallen bildet sich eine Dampfschicht, von welcher die Krystalle leicht beweglich getragen werden, wie der Leidenfrost'sche Tropfen in einer glühenden Schale. Der Dampf erreicht nur eine sehr geringe Intensität der Färbung und bleibt vollkommen durchsichtig, offenbar weil er, durch keine beigemengte Luft behindert, ebenso rasch, wie er entsteht, nach dem nächsten kälteren Theile des Rohres strömt und sich dort zu einem Ringe von sublimirtem Jod verdichtet. Erwärmt man dieses Sublimat gelinde durch die Flamme des Brenners, so löst es sich sofort von der Glaswand los, indem sich eine trennende Dampfschicht zwischen Glas und Jod bildet. Das im lufthaltigen Rohre entstandene Sublimat lässt sich dagegen, sobald es eine bestimmte Dicke erlangt hat, schmelzen und fließt dann an der Wandung in Streifen hinab, umgeben von dicken Wolken intensiv gefärbten Dampfes.

Karlsruhe, 12. December 1875.

468 E. Schunk und H. Roemer: Ueber eine neue Säure isomer mit Alizarin.

(Vorläufige Mittheilung.)

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

In Betreff der Produkte, welche das künstliche Alizarin begleiten, gehen die Ansichten bis jetzt weit auseinander. Wir haben deshalb eine erneute Untersuchung dieser Produkte unternommen.

Das Material dazu stammte aus der Fabrik von Perkin bei London, und verdanken wir diesem Herrn eine schon zum grössten Theil von Alizarin befreite Substanz. Nach sorgfältiger Reinigung, deren Details wir demnächst in einer ausführlicheren Mittheilung geben wollen, hatten wir ein Produkt in Händen, welches sich fast vollständig in heissem Barytwasser löste. Aber auch in kaltem Barytwasser löste sich ein nicht unerheblicher Theil und dieser war es zumal, der unsere Aufmerksamkeit auf sich zog. Wir hofften hier das von Liebermann entdeckte und der Theorie nach so sehr wahrscheinliche Monooxyanthrachinon unter den Händen zu haben, welches sich nach seiner Angabe¹⁾ leicht in kaltem Barytwasser lösen soll, allein unsere Erwartung war getäuscht. Die Analyse zeigte, dass

¹⁾ Liebermann, diese Berichte V, 368.

wir es mit einem Körper von der Formel $C_{14}H_8O_4$ zu thun hatten.

Aus dem nur in heissem Barytwasser löslichen Theil unserer Substanz konnten wir die von dem Einem von uns entdeckte Anthraflavinsäure¹⁾ leicht rein erhalten. Ihre Zusammensetzung fanden wir in Uebereinstimmung mit Perkin²⁾ und Auerbach³⁾ durch die Formel $C_{14}H_8O_4$ ausgedrückt.

Die neue Säure ist also isomer aber nicht identisch mit der Anthraflavinsäure. Sie zeichnet sich vor letzterer zunächst durch ihre grosse Krystallisationsfähigkeit aus, sowie den Glanz den die Krystalle besitzen. Aus Alkohol kann man sie leicht in zolllangen, gelben bis braungelben Nadeln erhalten. In Eisessig ist sie schwer löslich. Die Krystalle enthalten mehrere Aequivalente Wasser, deren letztes sie erst bei $120-150^\circ$ verlieren. Bei dieser Temperatur verschwindet auch der Glanz. Kaltes Barytwasser löst die Säure mit dunkelrother Farbe, ebenso Kalkwasser, welches Verhalten sie wesentlich von der Anthraflavinsäure unterscheidet. Sie besitzt keine färbenden Eigenschaften. Vielleicht ist sie identisch mit der von Faust⁴⁾ beschriebenen Frangulinsäure; nur in Betreff des Schmelzpunktes und der Bromverbindung weichen seine Beobachtungen von den unseren ab.

Noch wollen wir erwähnen, dass die Substanz durch Schmelzen mit Alkali in ein Produkt übergeht, welches sich in Wasser mit rothvioletter Farbe löst.

Wir sind mit dem Studium der Derivate dieser Säure, sowie ihres Isomeren, der Anthraflavinsäure beschäftigt. Ferner wollen wir Alizarine aus anderen Fabriken in den Kreis unserer Untersuchungen ziehen, in denen wir, wir zweifeln nicht daran, das Monooxyanthrachinon finden werden.

Soeben geht dem Einem von uns eine briefliche Mittheilung des Hrn. Perkin zu, nach welcher derselbe ebenfalls ein Nebenprodukt des künstlichen Alizarins von der Formel $C_{14}H_8O_4$ beobachtet hat, welches ähnlich dem so eben beschriebenen, oder vielleicht identisch mit demselben ist.

Manchester, Anfang December 1875.

¹⁾ E. Schunk, Proc. Lit. and Phil. Soc. Manchester 1871, 188.

²⁾ Perkin, Journ. Chem. Soc. 1871, 1109.

³⁾ Auerbach, Moniteur scient.

⁴⁾ Faust, Lieb. Annal. 1878, 229

469. V. Merz und K. Schelberger: Ueber aromatische Nitrile.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 13. Decbr.: verl. in d. Sitzung v. Hrn. A. W. Hofmann.)

Wir haben in einer kurzen Notiz, d. Berichte VIII, 918, erwähnt, dass die halogenirten Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe und Blutlaugensalze bei hoher Temperatur Nitrile liefern. Relativ leichter erfolgt die Wechselwirkung zwischen Cyansilber und geiodeten aromatischen Kohlenwasserstoffen — nämlich von ungefähr 300° an; derart sind Benzonitril und p-Toluonitril resp. Benzoësäure und p-Tolaylsäure erhalten worden. Muthmaasslich werden ferner die Versuche mit halogenirten und zugleich nitrirten Kohlenwasserstoffen ein gangbares Resultat geben.

Erhitzt man Benzol und Cyanquecksilber auf circa 400°, so entsteht, wie der Bittermandelölgeruch, dann die weiterhin erlangte Benzoësäure zeigt, neben Blausäure etwas Benzonitril. Dieses, bezüglich die Benzoësäure ergibt sich leichter, wenn man Benzoldampf und Cyangas durch ein glühendes Rohr leitet. War nun die Ausbeute auch keineswegs beträchtlich, so lieferten doch z. B. ungefähr 160 Grm. Benzol bei einmaliger Destillation, Verseifung u. s. w. genug Benzoësäure, um sie als solche genau zu verificiren, im Silbersalz zu controlliren und ausserdem ein gut zeigbares Präparat übrig zu behalten.

Es ist hiernach sicher, dass das Cyangas, wenngleich erst bei höherer Temperatur nach Art des Chlors und Broms auf das Benzol einwirkt. — Auch das Naphtalin wird e. p. durch das Cyangas angegriffen und zwar, wie es scheint, in analoger Weise.

Wir hoffen über die hier einschlägigen Reactionen bald ausführlicher berichten zu können und wünschen die nunmehr nahe gelegten Versuche über das Verhalten der Cyanhalogenverbindungen zu Kohlenwasserstoffen vorbehalten zu haben.

470. Alex Naumann: Ueber Zersetzung von Kalialaunlösungen bei 100°.

(Eingegangen am 14. December.)

Die versuchte Bestimmung der Wasserdampfspannungen des Kalialauns führte mich zur Beobachtung des Verhaltens des in Röhren eingeschlossenen Alauns beim Erwärmen, worüber ich¹⁾ gelegentlich bereits eine kurze Mittheilung gemacht habe, und dieses wiederum zur

¹⁾ Alex. Naumann: Ueber Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen. Heidelberg bei Carl Winter, 1872. S. 48; Jahresber. für Chemie 1872, 241.

Untersuchung der Umsetzungen des Alauns in heissem Wasser, welche bei der Spaltung des krystallwasserhaltigen Alauns durch Wärme als sekundäre Erscheinung auftritt.

Durch Erhitzen einer Kalialaunlösung zum Sieden oder im kochenden Wasserbade bildet sich ein weisser Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Wasser ein amorphes, jedoch mit glänzenden Blättchen untermengtes Pulver darstellt, sich selbst beim Erwärmen mit starker Salzsäure nur schwierig, dagegen in Kalilauge leicht löst. Derselbe enthält nach den Analysen einiger Proben von verschiedener Darstellung immer nahezu die gleiche Menge, 31.2 bis 32.6 pCt., Thonerde gegen 11 pCt. Kali, aber stärker und im entgegengesetzten Sinne schwankende Mengen von Schwefelsäure (von über 30 bis gegen 40 pCt.) und Wasser. Daher darf der Niederschlag, trotz des ungleichförmigen äusseren Aussehens, im Ganzen und Grossen als eine mehr oder weniger basische Verbindung von Thonerde, Kali, Schwefelsäure und Wasser betrachtet werden, deren unzweifelhaft nahe Beziehungen zum künstlichen Löwigit und Alaunstein Mitscherlich's²⁾ wenigstens vorläufig unerledigt gelassen wurden. Der Zusammensetzung des Niederschlags entsprechend nimmt in der erhitzten Flüssigkeit der relative Gehalt an Schwefelsäure zu, an Thonerde ab.

Eine bei 12° gesättigte Alaunlösung wurde 7 Tage lang zum Sieden erhitzt; ein Theil des Filtrats weiter 1 Monat lang unter öfterem Abfiltriren von den gebildeten Niederschlägen, ein anderer Theil ebenso nach vorheriger Verdünnung mit Wasser. Die Analyse der verschiedenen Flüssigkeiten ergab die nachstehenden Verhältnisse von Schwefelsäure und Thonerde:

Ursprüngliche Alaunlösung	Nach 7 Tagen	Nach 1 Monat	Nach 1 Monat bei Verdünnung
4 SO ₃ = 8 Aeq. 1 Al ₂ O ₃ = 6 Aeq.	4 SO ₃ = 8 Aeq. 0.77 Al ₂ O ₃ = 4.62 Aeq.	4 SO ₃ = 8 Aeq. 0.764 Al ₂ O ₃ = 4.58 Aeq.	4 SO ₃ = 8 Aeq. 0.735 Al ₂ O ₃ = 4.41 Aeq.

Die 1 Monat lang erhitzten Flüssigkeiten gaben bei weiterem Erhitzen stets noch geringe Niederschlagsmengen, und zwar rascher nach vorgängigem Verdünnen. Hiernach und nach den obigen Zahlenwerthen findet die Bildung eines thonerdereichen basischen Niederschlags in einer verdünnteren Kalialaunlösung leichter und in höherem Grade statt. Auch wurde beobachtet, dass die fortschreitende Bildung des Niederschlags durch die Anwesenheit des letzteren begünstigt wird.

Es wurden deshalb zur näheren Untersuchung der Abhängigkeit der Zersetzung einer Alaunlösung von der Dauer des Erhitzens stets

²⁾ J. prakt. Chem. 1861, LXXXIII, 464. 471. 474.

gleich concentrirte Lösungen angewandt und die weiter zu erhitzenen Flüssigkeiten nicht mehr von dem schon entstandenen Niederschlag abfiltrirt. Vergleichbare Werthe für den Zersetzungsgrad der Lösungen liessen sich erhalten durch Titriren mit Kalilauge bis das anfänglich gefällte Thonerdehydrat wieder gelöst war. Freilich wächst mit zunehmender Zersetzung auch die freie Säure in der Flüssigkeit und ihr Neutralisationspunkt durch Kalilauge lässt sich nicht scharf bestimmen, da die an der Einfallstelle der Aetzkalklösung gefällte Thonerde sich beim Schütteln in der noch freien Säure weniger leicht wieder löst als schliesslich im Aetzkali. Immerhin lassen aber die unten mitgetheilten Zahlen für die bis zur Wiederlösung der gefällten Thonerde verbrauchten Cubikcentimeter Normalalkalilösung den Verlauf der Zersetzung beurtheilen. Die mit angegebenen Mengen der bei verschieden langem Erhitzen gebildeten Niederschläge bleiben hinter der wahren Menge mehr oder weniger zurück, da der beim Erhitzen im siedenden Wasserbade gebildete Niederschlag mitunter so fest an den Glaswänden anhaftet, dass er sich selbst nach dem Zerschlagen des Kolbens nicht vollständig sammeln lässt.

Die nachstehenden Beobachtungen wurden je mit Lösungen von 50 Gr. Alaun in 2 Liter Wasser angestellt und die Filtrate vor dem Titriren durch Zusatz des Waschwassers des Niederschlags genau auf 2 Liter gebracht, da durch das aufgesetzte Glasrohr immer etwas Wasser abgedunstet war. Die verzeichneten Cubikcentimeter Normalalkalilösung beziehen sich auf 20 CC. des Filtrats:

Versuchsnummer	Dauer des Erhitzens im Wasserbade	Verbrauchte Normalalkalilösung für 20 CC. Flüssigkeit		Menge des gesamten Niederschlags
		bis zur bleibenden Ausscheidung eines Niederschlags, ungefähr	bis zur Wiederauflösung der gefällten Thonerde	
1	0 = 0 Stunden	0.1 CC.	4.4 CC.	0 Gr.
2	18 = 3 × 6 -	0.49 .	3.97 .	2.53 .
3	24 = 4 × 6 -	0.45 .	3.90 .	2.54 .
4	30 = 5 × 6 -	0.6 .	3.75 .	3.86 .
5	72 = 12 × 6 -	0.9 .	3.65 .	3.82 .
6	144 = 24 × 6 -	0.9 .	3.40 .	5.66 .

Die vorstehenden Versuche zeigen im Ganzen, dass die Zersetzungs-
zuwachs für gleiche aufeinanderfolgende Zeiten geringer werden, so
dass der Gleichgewichtszustand erst nach sehr langer Zeit erreicht
werden würde, wie auch die eingangs beschriebenen Versuche lehren.
Dabei ist zu bedenken, dass, wie ebenfalls eingangs erwähnt wurde,
die Schnelligkeit des Fortgangs der Zersetzung von dem Vorhanden-
sein des Niederschlags abhängig ist, also auch verschieden sein wird,
je nachdem der vorher gebildete Niederschlag sich zufällig am Boden

des Gefässes angesammelt oder sich auf der ganzen von der Flüssigkeit berührten Glaswand angesetzt hat und so an möglichst vielen Punkten eine weitere Ausscheidung erleichtert. Es kommen hier also Erscheinungen mit in's Spiel, wie entsprechende auch bei der Bildung von carbaminsaurem Ammonium aus Kohlensäure und Ammoniak von mir¹⁾ beobachtet wurden, die um so rascher vor sich geht, an je mehr Punkten die zu vereinigenden Gase mit dem Vereinigungsprodukt in Berührung stehen.

Um unter möglichst gleichmässigem Einfluss des ausgeschiedenen Niederschlags zu arbeiten, wurden in einer weiteren Versuchsreihe der nämlichen im Wasserbade erhitzten Lösung von Zeit zu Zeit kleine zu titrende Proben entnommen. Durch den Einfluss der langsamen geringen Abdunstung des Wassers durch das aufgesteckte Glasrohr, welcher unter diesen Umständen nicht wie bei den obigen Versuchen beseitigt werden konnte, wurden die untersuchten Proben in mit der Zeit zunehmendem Maasse etwas zu concentrirt und daher die dem Thonerdegehalt von je 20 CC. der Proben entsprechende Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normalalkalilösung etwas zu hoch. Unzweifelhaft bestätigen die gefundenen Werthe das Ergebniss der obigen Versuche, wonach mit der Zeit die Zersetzungszuwachse rasch abnehmen, so dass schliesslich nach ungefähr 90stündigem Erhitzen dieselben nur dem geringen, bezüglich des Verbrauchs an Alkalilösung beim Titriren entgegengesetzt wirkenden Einfluss der langsamen Abdunstung des Wassers das Gleichgewicht hielten:

Dauer des Erhitzens im Wasserbade bei Entnahme der Probe	Verbrauchte Normalalkalilösung für 20 CC. Flüssigkeit		Menge des gesamten Niederschlags
	bis zur bleibenden Aus- scheidung eines Nie- derschlags, ungefähr	bis zur Wieder- auflösung der ge- füllten Thonerde	
0 Stunden	0.1 CC.	4.4 CC.	0 Gr.
18	0.4 -	4.1 -	.
24	0.4 -	4.07 -	.
38	0.5 -	4.0 -	.
52	0.55 -	4.0 -	.
65	0.75 -	3.8 -	.
88.5	0.65 -	3.75 -	.
96	0.75 -	3.77 -	.
101	0.74 -	3.75 -	5.287 Gr.

Es lag nahe, die Abnahme der Zersetzung dem durch die Bildung des Niederschlags wachsenden relativen Säuregehalt der Flüssigkeit zuzuschreiben. Dann musste durch genügenden vorherigen Zusatz von Schwefelsäure die Niederschlagsbildung überhaupt verhindert werden

¹⁾ Diese Berichte IV, 816; ausführlich Ann. Chem. Pharm. CLX, 20.

können. Der Zusatz von 100 CC. Normalschwefelsäure zu einer Lösung von 50 Gr. Alaun in 2 Liter Wasser reichte hierzu noch nicht aus:

Dauer des Erhitzens im Wasserbade	Verbrauchte Normalalkalilösung für 20 CC. Flüssigkeit		Menge des gesammten Niederschlags
	bis zur bleibenden Ausscheidung eines Niederschlags, ungefähr	bis zur Wiederauflösung der gefällten Thonerde	
0 Stunden	1.06 CC.	5.12 CC.	0 Gr.
48 -	1.25 -	5.02 -	0.15 -

Dagegen zeigten sich nach Zusatz von 150 CC. Normalschwefelsäure zu einer Lösung von 50 Gr. Alaun in 2 Liter Wasser nach 48stündigem Erhitzen nur einige Flocken und konnte durch Titriren der Flüssigkeit vor und nach dem Versuch ein Zusammensetzungsunterschied nicht erkannt werden.

Ganz entgegengesetzt wirkte der Zusatz von 25 Gr. neutralem schwefelsauren Kali zu einer Lösung von 50 Gr. Alaun in 2 Liter Wasser:

Dauer des Erhitzens im Wasserbade	Verbrauchte Normalalkalilösung für 20 CC. Flüssigkeit	
	bis zur bleibenden Ausscheidung eines Niederschlags, ungefähr	bis zur Wiederauflösung der gefällten Thonerde
0 Stunden	0.1 CC.	4.4 CC.
24 -	0.65 -	3.8 -
48 -	0.8 -	3.55 -

Es lässt sich dieser die Zersetzung beschleunigende Einfluss des neutralen schwefelsauren Kalis dafür geltend machen, dass nicht Alaun als solcher sich in Lösung befindet, sondern schwefelsaure Thonerde neben schwefelsaurem Kali, wie bereits Favre und Valson¹⁾ aus thermisch-chemischen Beobachtungen erschlossen haben.

Giessen, 12. December 1875.

¹⁾ Jahresber. für Chem. f. 1872, 83.

471. Hermann W. Vogel: Ueber die chemische Wirkung des Lichts auf reines und gefärbtes Bromsilber.

(Eingegangen am 15. December.)

Im Folgenden gebe ich eine kurze Zusammenstellung der im Verlauf der letzten drei Monate gewonnenen Resultate meiner Versuche über den im Titel angeleiteten Gegenstand.

1) Reines Bromsilber zeigt bei hinreichend langer Exposition und genügender Lichtstärke des Spectrums eine Empfindlichkeit bis ins Ultraroth. Ich habe Platten erzielt, in denen die Linie *A* deutlich photographirt ist, und ausserdem das Ultraroth auf einer Strecke, die gleich ist der Entfernung der Linien *B A*. Genannte Platten zeigen ein Bild des ganzen, sichtbaren Spectrums. Auch Chlorsilber ist bis zur Linie *A* empfindlich, trocknes Bromjodsilber noch darüber hinaus.

2) Zu den früher aufgeführten Farbstoffen, welche die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers für denjenigen Theil des Spectrums steigern, den sie absorbiren, gesellt sich noch Methylviolett, welches ich Hrn. Chojnacki, und Cyanin, welches ich Hrn. Hofmann verdanke, letzteres steigert die Empfindlichkeit für Orange ganz ausserordentlich; dagegen gaben Pikrinsäure, Anilinblau, Nachtblau, Pencée-lack, Indigotin und Purpurin eine solche günstige Wirkung nicht. Eine theilweise Erklärung dieses abnormen Verhaltens habe ich in diesem Jahrgang der Berichte S. 96 gegeben. Specielleres darüber behalte ich mir noch vor.

3) Die Färbung der Bromsilberschicht, welche ich früher ausschliesslich durch Zusatz von Farbe zum Collodion vor der Präparation der Platten bewerkstelligte, lässt sich viel einfacher erzielen, indem man die fertigen Bromsilberplatten mit der alkoholischen Farbstofflösung übergiesst und trocknen lässt. In dieser Manier sind auch Farben verwendbar, welche im Collodion oder im Silberbade durch Wirkung der freien Säure zerstört werden würden, z. B. Cyanin.

4) Eine zu starke Färbung der Schicht ist, wie ich bereits früher angab (diese Berichte Jahrg. VII, S. 977) von Nachtheil, indem die zum Theil auf dem Collodion liegende Farbschicht das Licht zu sehr schwächt, ehe es zu den empfindlichen Bromsilbermolekülen gelangt. Ich musste daher früher viele Vorversuche machen, um die richtige Intensität der Färbung zu finden. Diesen Uebelstand kann man in sehr einfacher Weise umgehen, wenn man die gefärbten Bromsilberplatten von der Rückseite dem Spectrum exponirt, indem dann die Strahlen durch das Glas gehend zuerst die Bromsilbermoleküle treffen.

In dieser Weise lassen sich selbst undurchsichtige oder wenig durchsichtige Farbstoffe auf ihr Verhalten zum Bromsilber prüfen.

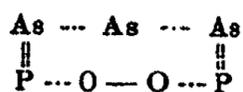
Der niedrige Sonnenstand macht selbst bei heiterem Wetter die Fortsetzung dieser Experimente in jetziger Jahreszeit unmöglich. Daher ist es erfreulich, dass Captain Waterhouse in Calcutta, der unter einer günstigeren Sonne arbeitet und dem die Pflanzenwelt der tropischen Regionen ausserdem interessante Farbstoffe liefert, diese Experimente in die Hand genommen hat; seine Untersuchungen haben bereits belangreiche Resultate ergeben. (Siehe fotogr. Mittheilungen 1875, S. 196.)

472. J. V. Janovsky: Zur Kenntniss der Arsenverbindungen.

(Eingegangen am 15. December.)

Im VI. Jahrgang dieser Zeitschrift, S. 216 habe ich eine Arbeit veröffentlicht, in welcher die leichte Zersetzbarkeit des Arsenwasserstoffs, sowie einige seiner charakteristischen Reactionen bezüglich der Phosphorverbindungen dargelegt wurden. Ich habe diese Arbeiten aus einem später zu besprechenden Zwecke unternommen und fortgesetzt. Die Resultate, welche auf Grund der Experimente erhalten wurden, sind im Kurzen folgende.

Durch Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Phosphortrichlorid, sowie von Phosphorwasserstoff auf Arsenchlorid entsteht eine Verbindung, deren empirische Formel durch $(PAs)_n$ ausgedrückt werden kann. Das Molekulargewicht dieser Verbindung konnte bislang nicht mit Sicherheit festgestellt werden, doch erhellt aus den Reactionen, dass wahrscheinlich $n = 1$ zu setzen ist. Bei Gegenwart von Wasser erhält man ein Oxyd von der constanten Zusammensetzung $As_3P_2O_2$. Die für die Körper mögliche Structurformel wäre, lediglich aus den Valenzen gefolgert



er müsste somit monoaffin sein; directe Versuche haben übrigens diese Voraussetzung nicht bestätigt, wenngleich auch nicht ganz widerlegt. Durch Einwirkung von Chlor (Brom, Jod) spaltet sich der Körper in $AsCl_3$, $POCl_3$ beziehungsweise AsJ_3 , PJ_3 , es entstehen somit nicht die Produkte $As_3P_2O_2R^1$; wie erwähnt, ist aber dadurch die Frage noch nicht erledigt, denn mit Rücksicht auf die leichte Zersetzbarkeit der Arsenverbindungen wäre noch der Fall denkbar, dass die Zersetzungstemperatur der neu zu bildenden Substanz unter der Reactionswärme des Arsens und Phosphors auf Chlor (beziehungsweise Brom) liegen würde.

Durch Behandeln des Phosphorarsens (PAs) mit Chlor, Brom erhielt ich Arsenrichlorid und Phosphorrichlorid, beziehungsweise Tribromide. (Das Destillat entsprach der Formel $As \cdot P \cdot Cl_3$ und nicht $As \cdot P \cdot Cl_3 = AsCl_3 + PCl_3$).

Diese, wie auch die folgenden Versuche habe ich lediglich zum Zwecke der Feststellung der Valenz des Arsens unternommen. Als Ausgangspunkt habe ich den Arsenwasserstoff gewählt, dessen leichte Zersetzbarkeit mir ein geeignetes Mittel an die Hand gab Arsenverbindungen rein darzustellen.

Die directen Versuche, Arsen mit mehr als drei monoaffinen Elementen oder Resten zu sättigen, schlugen bislang bekanntlich alle fehl. Ich habe die Arbeiten Mayerhofer's¹⁾ mit grösster Vorsicht wiederholt und erhielt dabei dieselben Resultate wie er; nach sechsständigem Einleiten von Chlor in Arsenrichlorid, welches auf $-10^\circ C.$ ($-13^\circ C.$) abgekühlt wurde, resultirte eine grünliche Flüssigkeit, aus welcher jedoch durch einen Kohlensäurestrom sämtliches überschüssige Chlor entfernt werden konnte. Das Arsenrichlorid blieb somit unverändert (wovon ich mich durch Wägung und Analyse überzeugte). Auch die Arbeiten Genther's²⁾ bezüglich der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf arsenige Säure wiederholte ich und erhielt so wie er ein negatives Resultat. Auch ist die Einwirkung ungemein stürmisch, das Gemenge erhitzt sich während des Eintragens der arsenigen Säure bis zum Siedepunkt des Arsenchlorids. Selbst wenn das Phosphorpentachlorid auf $-15^\circ C.$ abgekühlt wurde, erwärmte sich die Masse beträchtlich. Es war dadurch a priori die Hoffnung benommen, auf diese Art die gewünschte Verbindung $AsCl_5$ darzustellen (ich werde noch seiner Zeit einige Bemerkungen zu dieser Reaction veröffentlichen).

Ich habe nun einen anderen Weg behufs der Synthese des $AsCl_5$ eingeschlagen, nämlich den der Einwirkung von Arsenwasserwasserstoff auf Phosphorpentachlorid, welches auf $0^\circ C.$ erkaltet war. Auch bei dieser Reaction erhielt ich nicht das gehoffte Resultat, der Process der dabei stattfindet ist ein wesentlich anderer. Das Phosphorpentachlorid schmilzt, verwandelt sich in Phosphorrichlorid, während Salzsäure entweicht und eine braunschwarze Substanz ausgeschieden wird, welche, wie aus folgenden Versuchen erhellt, als fester Arsenwasserstoff betrachtet werden muss³⁾.

Bei weiterer Einwirkung resultirt dann durch Reaction des Arsenwasserstoffs mit Phosphorrichlorid Phosphorarsen und HCl (diese letztere Reaction verläuft, wie aus der oben citirten Abhandlung

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. 158, S. 326.

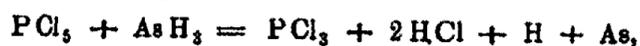
²⁾ Geuther-Hurtzig, Annal. d. Chem. u. Pharm. 111, S. 171.

³⁾ Die Formel des festen Arsenwasserstoffs bestimmte ich zu AsH und beschrieb zugleich die Bildungsweise desselben (d. Berichte, Jahrg. VI, S. 216).

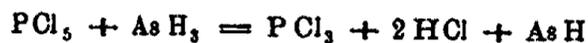
ersichtlich, parallel mit der Reaction von $\text{AsCl}_3 + \text{AsH}_3$). Aus diesem Grunde ist es schwer, durch die Analyse allein auf den Vorgang der Reaction zu schliessen.

Die Analyse der braunen Substanz ergab 97.66 pCt. Arsen. Die Substanz wurde aus der Flüssigkeit entfernt, während noch Phosphor-pentachlorid darin enthalten war, somit kein Phosphorarsen gefällt werden konnte.

Behufs der Analyse wurde die Substanz im Kohlensäureströme getrocknet — doch kann, wie erwähnt, aus der Analyse allein, beziehungsweise dem Verluste nicht auf Wasserstoff geschlossen werden — zu einer directen Bestimmung mangelte es mir an Substanz. Ich wiederholte den Versuch nun der Art, dass ich das Kölbchen, in welchem sich Phosphor-pentachlorid (auf 0°C . erkaltet) befand, einerseits mit einem Entbindungsapparate, andererseits mit einer U-Röhre verband, die Kupfervitriollösung enthielt; von da ab leitete ich das Gas in einen theilweise mit Quecksilber und Kalilauge gefüllten Cylinder. Zuerst verdrängte ich die Luft aus dem ganzen Apparate mit trockener Kohlensäure und liess dann, als das entweichende Gas von der Kalilauge vollkommen absorbiert wurde, einen langsamen Strom von Arsenwasserstoff (aus Arsennatrium (AsNa_3) entwickelt) durchgehen. Ich erhielt keinen Wasserstoff der doch resultiren musste, wenn der Process folgendermaassen verlaufen würde:



ich schliesse daraus, dass die in der ersten Zersetzungsphase eintretende Reaction dem Schema



entspricht.

Da nun die Versuche (direct und indirect) das Arsen mit mehr als 3 monovalenten Elementen, beziehungsweise Resten zu verbinden, fehlschlagen, so versuchte ich die Valenz desselben durch Sättigung mit polyvalenten Atomen, deren Valenz bekannt ist, zu ermitteln.

Der erste diesbezügliche Versuch, nämlich die Reaction zwischen Phosphor-trichlorid und Arsenwasserstoff, giebt keinen genügenden Schluss, einerseits weil die Pentavalenz des Phosphors selbst noch nicht direct nachgewiesen ist, andererseits weil die Gruppe PAs , wie aus dem früheren ersichtlich, bei der Einwirkung von Cl , Br , J zerfällt.

Ich versuchte nun die Sättigung des Arsenatoms mit Titan, Bor, Wismuth, Silicium, Zinn, sowie mit organischen Resten zu bewerkstelligen und zwar wählte ich als Grundlage meiner Versuche das Verhalten des Arsenwasserstoffs und Arsenchlorids.

Da ich noch keine genügend präcisen Resultate, nämlich solche die analytisch und synthetisch übereinstimmend wären, erhalten habe,

so werde ich später, wenn diese Arbeiten vollendet sind, dieselben veröffentlichen.

Bezüglich der Sättigung des Arsens mit organischen Resten habe ich die Einwirkung des Arsenwasserstoffs auf CH_3J , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$, wie auch des $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, ferner die Reaction des OH_3ONa und $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ auf Arsenchlorid untersucht. Bei dieser letzten Reaction erhielt ich Arsenigsäureäther und stehen meine diesbezüglichen Resultate im Widerspruch mit der von Crafts¹⁾ ausgesprochenen Behauptung, es resultire auf diesem Wege kein Arsenäther. Crafts beschrieb seine Darstellungsmethode nicht ausführlich, sondern erwähnt nur, er hätte die Verbindung des Arsenchlorids mit Alkohol auf Natriumalkoholat einwirken lassen. Ich bediente mich ätherischer und alkoholischer Lösungen bei 0°C . und erhielt als Produkt Chlornatrium und eine Lösung von Arsenäther in Aether, welche beide ich durch fractionirte Destillation trennte — es blieb Arsenäther und zwar — $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ zurück, der mit dem von Crafts beschriebenen und untersuchten als vollkommen identisch bezeichnet werden muss²⁾.

So viel ich bis jetzt aus meinen Versuchen schliessen kann, ist der Maximalwerth der Valenz des Arsens = III. zu H = I.

Es sei mir gestattet, im Anhang an die vorige Untersuchung folgende Bemerkung zu machen. Nach den Untersuchungen von Lothar Mayer ist wohl die Variabilität der Valenz als vollkommen unzulässig von der Mehrzahl der Chemiker verworfen worden. Uebrigens erhellt die Inconsequenz der Bezeichnung „variable Valenz“ auch aus folgender Betrachtung. Wir bezeichnen bekanntlich durch Valenz den Quotienten des Aequivalentgewichtes in das Atomgewicht

$$V = \frac{At}{Aq}$$

Das Atomgewicht wird wohl allgemein als constant angenommen und liegen bis jetzt keine genügenden Gründe vor, dasselbe als variabel zu bezeichnen. Das Aequivalent wurde stillschweigend als variabel betrachtet (selbst für Kohlenstoff, Buff), jedoch lässt sich auch der Beweis der Unzulässigkeit dieser Annahme führen. Es wäre die Valenz überhaupt nur dann als variabel zu betrachten, wenn ein Glied des Quotienten variabel wäre, sind beide Glieder constant, so ist die Valenz auch eine constante.

¹⁾ Compt. rend. LXIV, S. 700, wie auch *Annal. d. Chem. u. Pharm. Supl.* 5, S. 218.

²⁾ Siedepunkt $165.5 - 168^\circ$, ölig, schwach gelblich, zerfällt mit Wasser in As_2O_3 und HOC_2H_5 .

Aus den Arbeiten Joules' Lenz und Boscha's¹⁾ ergibt sich die Relation $E Q = J H$, wo E das mechanische Wärmeäquivalent, Q die dem Electrolyten entsprechende Wärmebindung und J die Intensität des Stromes bedeutet. H ist die Potentialabnahme ($V_1 - V_2$), die während der Electrolyse stattfindet. Mit Zuhilfenahme des Faraday'schen Gesetzes ergibt sich, wenn a_e das electrochemische Aequivalent (nämlich die in der Zeiteinheit durch die Stromeinheit ausgeschiedene Menge des Electrolyten), a das chemische Aequivalent und W die Aequivalentwärme bedeutet.

$$Q = J \cdot \frac{a_e}{a} \cdot W \text{ const. } E Q = E J \frac{a_e}{a} \cdot W = J H^2,$$

woraus sich $a = E \cdot \frac{a_e}{H} \cdot W$ berechnet.

Da nun die Werthe a_e , E , W , H , constant sind, so muss offenbar a also das chemische Aequivalent ebenfalls constant sein, somit auch das Produkt $\frac{A t}{A q} = \text{const.}$

Ich glaubte diese Erörterung anführen zu sollen, um der Einwendung zu begegnen, dass aus meinen Versuchen nur die Trivalenz des Arsens folgt, nicht aber die mögliche Pentavalenz ausgeschlossen ist.

Die directen und indirecten synthetischen Versuche führen zu dem Maximalwerthe = III. und ist die Annahme eines höheren Werthes bislang willkürlich.

Die Notiz bezüglich der organischen Arsenverbindungen habe ich nicht in der Absicht geschrieben, um mir die Veröffentlichung derselben zu reserviren. Auch will ich keinesfalls dem Hrn. A. Michaelis, der eine vorläufige Notiz über aromatische Arsenverbindungen im 16. Heft dieses Jahrganges veröffentlichte, vorgreifen, wengleich der Weg, den ich eingeschlagen habe, ein wesentlich anderer ist, sondern wenigstens die Veröffentlichung der in die aromatische Gruppe eingreifenden Reactionen abwarten, da ich diese nicht als Zweck meiner Arbeit, sondern als Mittel zur Feststellung der Valenz des Arsens benutze.

Prag, analyt. Laboratorium des k. k. d. Polytechnikums, den
14. December 1875.

¹⁾ Pogg. Annal. d. Phys. u. Chem. 101, 108 u. a. a. O.

²⁾ Eine klare Darlegung der diesbezüglichen Formeln, sowie der daraus sich ergebenden Deductionen siehe A. v. Waltenhofen, Grundriss der allgem. mech. Physik (1875 Leipzig), S. 844.

473. Emil Fischer: Ueber aromatische Hydrazinverbindungen.

(Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Dritte Mittheilung.)

(Eingegangen am 16. December.)

Die im vorigen Hefte dieser Berichte mitgetheilte Reaction, welche in der Fettreihe durch Reduction der Nitrosoderivate der secundären Aminbasen zu den zweifach substituirten Hydrazinen führte, hat sich im Laufe der Untersuchung auch für die aromatische Gruppe als gültig erwiesen; aus dem Nitrosoäthylanilin wurde auf demselben Wege ein Monoäthylphenylhydrazin erhalten.

Das Gelingen der Operation erfordert jedoch ganz besonders günstige Bedingungen; fast ausschliesslich ist dasselbe von der Wahl des Reductionsmittels abhängig und es erklärt dieser Umstand die schon früher erwähnten, abweichenden Resultate anderer Forscher, deren in gleicher Richtung angestellte Versuche stets die Abspaltung der NO-Gruppe und Rückbildung der ursprünglichen Aminbase zur Folge hatten.

Das einzige Reagens, welches ich bisher für die Hydrazinbildung hier geeignet befunden habe, ist Zinkstaub in saurer Lösung. Bei Anwendung von Zinn, Zink, Magnesium u. s. w. und verschiedener Säuren in wässriger und alkoholischer Lösung tritt wohl ebenfalls leicht eine Reduction ein, man erhält indessen immer nur eine Base, welche alkalische Kupferlösung nicht verändert und höchst wahrscheinlich regenerirtes Aethylanilin ist; durch Zinkstaub und Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure hingegen gelingt bei einiger Vorsicht die beabsichtigte Reaction theilweise wenigstens unter allen Umständen; bei Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung verläuft sie fast quantitativ. Das Nitrosoäthylanilin wurde nach der Angabe von Griess durch Behandeln des salzsauren Aethylanilins mit salpetrigsaurem Kali dargestellt; wesentlich vereinfacht wurde diese Methode durch folgende Modification, welche die lästige Reindarstellung des Aethylanilins überflüssig macht.

Das durch Einwirkung von Jodäthyl auf Anilin erhaltene Gemenge von Anilinmono- und Diäthylanilinsalzen wird durch Abscheiden der Basen mittelst Kali, Extrahiren mit Aether und Schütteln des ätherischen Auszugs mit verdünnter Salzsäure in die Hydrochlorate übergeführt und zu der so erhaltenen Lösung unter Abkühlen so lange salpetrigsaures Kali zugegeben, bis deutliche Gelbfärbung eintritt. Anilin wird unter diesen Umständen in Diazobenzolchlorid, Diäthylanilin in salzsaures Nitrosodiäthylanilin verwandelt, welche beide in Lösung bleiben; Monoäthylanilin dagegen liefert obige Nitrosoverbindung, welche sich sofort als gelbes Oel abscheidet; durch Extrahi-

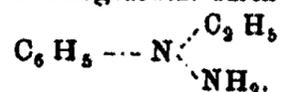
ren mit Aether, Verdampfen des letzteren und Destillation mit Wasserdämpfen erhält man den Körper rein.

Zur Ueberführung in die Hydrazinbase wurde das Nitrosoäthylanilin in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Zinkstaub versetzt und in gelinder Wärme allmählig Eisessig so lange zugegeben, bis eine abfiltrirte Probe sich auf Zusatz von Wasser nicht mehr trübte; die filtrirte Flüssigkeit wurde nach Abdampfen des Alkohols mit Kali übersättigt und das ausgeschiedene Oel mit Aether extrahirt; beim Verdampfen des letzteren unter Zugabe von Salzsäure blieb ein braun gefärbtes Salz als krystallinischer Rückstand, welcher sich unter Rücklassung der schmierigen Nebenprodukte zum grössten Theil in heissem Benzol löste. Diese Lösung setzte beim Erkalten glänzende, schwach bläulich gefärbte Krystallblättchen ab, welche durch nochmaliges Lösen in Chloroform und vorsichtiges Fällen durch reinen Aether weiss erhalten werden konnten, sich aber an Luft und Licht, namentlich in feuchtem Zustande, rasch wieder schwach bläulich färben.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Salzes ergab die der Formel $C_6H_5 \cdot N \cdot C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$ entsprechenden Werthe.

	Gefunden.	Berechnet.
C	55.83	55.65
H	7.28	7.54
N	16.45	16.23
Cl	—	20.58.

Die Constitution des Aethylphenylhydrazins ergibt sich aus seiner Bildungsweise und ist ausgedrückt durch die Formel:



Die freie Base bildet ein ohne Zersetzung flüchtiges Oel; sie reducirt Fehling'sche Lösung erst in der Wärme, verhält sich also den zweifach substituirten Hydrazinen der Fettreihe vollständig analog.

Von besonderem Interesse ist diese Bildungsweise aromatischer Hydrazine für die Constitution der aus den Diazokörpern entstehenden Hydrazinbasen, für welche ich in einer früheren Mittheilung zwei verschiedene, aus der verschiedenen Anschauung über die Diazoverbindungen hergeleiteten Formeln als möglich hingestellt habe. Der wesentliche Unterschied beider Formeln liegt in der Frage, ob das mit dem Benzolkern in Bindung stehende Stickstoffatom als Imid- oder Amidgruppe aufzufassen ist.

Für die vorliegenden, äthylirten Hydrazine geht aus ihrer Synthese hervor, dass die noch intacte Amidgruppe nicht an Kohlenstoff gebunden ist.

Sollte es mithin gelingen, aus dem Phenylhydrazin durch Einführen von Aethyl einen mit obiger Base identischen Körper zu ge-

winnen, so wäre dadurch auch für dieses die Constitutionsfrage endgültig entschieden.

Die Einwirkung von Jod- oder Bromäthyl auf Phenylhydrazin ist nun allerdings eine so complexe Reaction, dass die Isolirung der zahlreichen Produkte grosse Schwierigkeiten bieten wird; immerhin aber glaube ich mich durch die vollständige Analogie dieser und jener Hydrazinverbindungen in ihren typischen Reactionen schon jetzt be-rechtigt, eine gleiche Constitution derselben einnehmen und für das Phenylhydrazin die Formel $C_6H_5-NH-NH_2$ aufstellen zu dürfen.

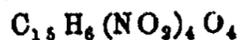
Wegen meiner Uebersiedelung nach München werden die aus meinem Laboratorium hervorgehenden Arbeiten von jetzt ab als „Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München“ bezeichnet sein. Adolf Baeyer.

474. C. Liebermann und F. Giesel: Ueber die Constitution der Chrysamminsäure und über das Chryssazin.

(1. Theil.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Durch den von dem Einen von uns und Fischer¹⁾ geführten Nachweis, dass die Chrysophansäure nicht $C_{14}H_8O_4$, sondern $C_{15}H_{10}O_4$ und ein Derivat des Methylanthracens ist, war eine Revision der Chrysamminsäureformel nothwendig geworden, weil bekanntlich diese meist aus der Aloe dargestellte Säure von Warren de la Rue und Müller²⁾ auch durch Nitrirung der Chrysophansäure erhalten wurde. Wenn hierbei der Methylanthracenrest unversehrt bleibt, so müsste die Chrysamminsäure die Zusammensetzung $C_{15}H_8(NO_2)_4O_4$ statt der ihr jetzt allgemein zugeschriebenen $C_{14}H_6(NO_2)_4O_4$ besitzen. Die allein vorliegenden Analysen der Chrysamminsäure aus Aloe machen nun zwar die letztere Formel wahracheilicher, schliessen jedoch die erstere keineswegs aus; und wenn das Aloïn, aus dem die Chrysamminsäure bei der Bereitung aus Aloe doch wohl zunächst entsteht, in der Zinkstaubreaction nicht Anthracen, sondern Methylanthracen liefert, wie Schmidt³⁾ neuerdings für das aus Barbados-Aloe dargestellte Aloïn behauptet, so würde sich auch die Formel



¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 1108.

²⁾ Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, S. 292.

³⁾ Diese Berichte VIII, S. 1277.

für Chrysamminsäure wohl erklären lassen. Aber obwohl wir durchaus nicht in Abrede stellen wollen, dass der dem Aloe zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff Methylanthracen sein kann, so scheint uns dies doch durch Schmidt's Versuche noch durchaus nicht erwiesen, da derselbe mit äusserst geringen Mengen Kohlenwasserstoff arbeitete und keins von dessen Derivaten analysirt hat.

Es ist aber auch sehr wohl denkbar, dass bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure sowohl auf Chrysophansäure, als auf andere Methylanthracenderivate die Methylgruppe des Methylanthracens durch Oxydation entfernt und so eine Verbindung von der Formel $C_{14}H_2(NO_2)_4O_4$ gebildet wird.

Endlich ist die Möglichkeit, dass entgegen den Angaben von Warren de la Rue und Müller die Chrysamminsäuren aus Chrysophansäure und aus Aloe doch nicht identisch, sondern möglicherweise isomer oder um CH_2 verschieden seien, nicht ausgeschlossen, zumal wenn man die gewöhnliche Aehnlichkeit derartiger Substanzen, die Kostbarkeit der zum Ausgangspunkt dienenden Chrysophansäure, sowie den Umstand berücksichtigt, dass zur Zeit der Ausführung jener Arbeit an eine Isomerie der Säuren nicht gedacht zu werden brauchte. Hierüber hätte eine neue vergleichende Untersuchung beider Säuren zu entscheiden.

Wir haben zunächst die Aufgabe zu lösen versucht, die Chrysamminsäure aus Aloe¹⁾ auf ihre nitrofreie Grundsubstanz durch Ersatz der Nitrogruppen durch Wasserstoff zurückzuführen. Ist die Chrysamminsäure Tetranitrochrysophansäure, so muss hierbei Chrysophansäure entstehen; erhält man aber eine andere Substanz, die durch blosse Nitrirung wieder in Chrysamminsäure zurückgeht, so ist diese die Grundlage der Chrysamminsäure.

Diese Versuche gestatten uns nun, nicht allein mit Sicherheit zu behaupten, dass die Chrysamminsäure aus Aloe kein Derivat der Chrysophansäure ist, sondern sie setzen uns auch in den Stand, ihre Abstammung vom Anthracen und das Bioxyanthrachinon, von welchem sie sich ableitet, kennen zu lehren.

Zur Erreichung unseres Zwecks beabsichtigten wir, zunächst die vier Nitrogruppen der Chrysamminsäure in Amidgruppen überzuführen. Wir waren erstaunt, mit den verschiedensten Reductionsmitteln nicht über die blaue Substanz hinauszukommen, die Schunck als Hydrochrysammid von der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_4O_6$ beschrieben und für die hiernach Gräbe und der Eine von uns die Formel $C_{14}H_2(NH_2)_3(NO_2) \cdot O_2 \cdot (OH)_2$ aufgestellt hatten.

¹⁾ Bei der voraussichtlich grösseren Anzahl Isomeren von Tetranitrobioxyanthrachinonen (s. u. d. Berichte VIII, S. 1487) wollen wir den Namen Chrysamminsäure nur für die aus Aloe entstehende Nitrosäure beibehalten.

Die Lösung des Hydrochrysamids wird zwar durch weitere Wasserstoffzufuhr fast entfärbt, aber nur um an der Luft sofort wieder in Hydrochrysamid überzugehen. Dies Verhalten kennzeichnet nur den Uebergang des Chinon- in den Hydrochinonzustand und hat mit der Reduction der letzten Nitrogruppe nichts zu thun.

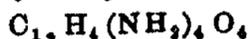
War dies Verhalten für die Annahme einer Nitrogruppe im Hydrochrysamid auffallend, so erwies der Umstand, dass die Behandlung dieser Substanz mit salpetriger Säure sofort eine N-freie Substanz ergab, die Unhaltbarkeit derselben. Entweder musste die Auffassung der Formel geändert werden, oder die ermittelte Zusammensetzung musste falsch sein.

Hydrochrysamid. Schunck's²⁾ Analysen des Hydrochrysamids haben sich in der That als unrichtig erwiesen. Wir haben die Substanz in ähnlicher Weise wie Schunck dargestellt. In schwach alkalische Natriumhydrosulfidlösung von 1,05 spec. Gewicht wurde soviel chrysamminsaures Kali als sich in der Kälte nach einiger Zeit löst, ca. 30 Gr. p. Lit., eingetragen. Die Reaction beginnt von selbst, wird aber durch kurzes Erhitzen bis zum Sieden unterstützt. Wenn Alles mit prachtvoll blauer Farbe gelöst ist, wird schnell filtrirt und langsamem Abkühlen überlassen, wobei das Ganze zu einer Masse prächtig kupferglänzender Nadeln geseht. Diese wurden auf dem Filter zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Essigsäure zur Entfernung hartnäckig anhaftender anorganischer Salze mehrere Tage lang ausgewaschen, getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff extrahirt, welcher den mitgefällten Schwefel löste. Die Ausbeute betrug 72 pCt. der theoretischen. Weitere 10 pCt. etwa können noch aus der Mutterlauge gezogen werden.

Die Analysen ergaben:

	Liebermann u Giesel.			Schunck.		Berechnet.	
						$C_{14}H_{12}N_4O_6$	$C_{14}H_{12}N_4O$
C	55.83	55.62	55.26	50.77	50.51	50.60	56.00
H	3.48	3.99	3.93	3.48	3.57	3.61	4.00
N	18.27	—	—	15.36	15.38	16.86	18.67.

Danach erhält das Hydrochrysamid die Formel



d. h. es sind sämtliche Nitrogruppen der Chrysamminsäure in Amidgruppen übergegangen, wodurch sich die oben angeführten Thatsachen erklären. Uebrigens lassen unsere Analysen die Annahme einer Formel mit 2 H weniger zu, so dass zwei Amid- und zwei Imidgruppen angenommen worden müssten. Hierüber werden spätere Versuche entscheiden. Den Grund der Differenz von Schunck's und unseren

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 65, S. 848.

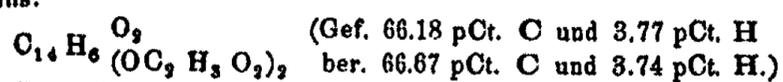
Analysen vermögen wir nicht anzugeben, wir haben offenbar beiderseits mit der gleichen Substanz bei etwas verschiedener Reinigungsmethode gearbeitet. Hydrochrysammid löst sich in conc. Schwefelsäure unverändert auf und kann daraus mit Wasser wieder gefällt werden. Setzt man von Letzterem nur wenig hinzu, so geseht das Ganze zu einem Brei langer, gelber Nadeln des schwefelsauren Salzes. Leider kann es nicht analysirt werden, da jede zum Auswaschen verwendbare Flüssigkeit ihm die Schwefelsäure entzieht und es in blaues Hydrochrysammid zurückführt.

Zur Eliminirung der Amidgruppen wurde die schwefelsaure Lösung des Hydrochrysammid bis zur breiartigen Consistenz mit Wasser versetzt und unter Abkühlung mit Schnee ein Strom salpetriger Säure so lange hindurchgeleitet, bis der Brei sich verflüchtigt, kirschroth wird und salpetrige Dämpfe unabsorbirt entweichen. Die Masse wird darauf in sehr gut gekühlten abs. Alkohol unter Umrühren eingetragen und der sich abscheidende braunrothe Niederschlag der Diazoverbindung schnell abfiltrirt. Derselbe wird nun mit Alkohol auf 60° bis zur beginnenden N- und Aldehydentwicklung erwärmt und nach vollendeter Reaction einige Zeit gekocht. Man filtrirt alsdann von einer nicht unbedeutenden Menge in Alkohol unlöslicher, stickstoffhaltiger und bisher nicht untersuchter Substanz ab und fällt das alkoholische Filtrat mit Wasser. Die neue Verbindung fällt hierbei in gelbbraunen Flocken aus.

Von dieser Substanz kann auch aus der ursprünglichen alkoholischen Mutterlauge noch ein Theil gewonnen werden.

Chryszin. Die Substanz wird zuerst in Aether aufgenommen, dann aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisirt. Hierbei schießt sie in rothbraunen, stark glänzenden Nadeln, aus Alkohol auch in goldgelben Blättchen an. Beide Formen gehören derselben Substanz an und können vollständig in einander übergeführt werden. Der Schmelzpunkt liegt für beide bei 191°. Die Substanz ist stickstofffrei, sie löst sich in Alkalien mit gelb-rother Farbe, Kalk und Barytwasser geben rothe Niederschläge. In den Lösungen der kohlensauren Alkalien und in Ammoniak ist sie nur spurenweis und allmählig löslich. Auf Kattun gedruckte Beizen werden nicht angefärbt. Beim Erhitzen mit Zinkstaub giebt sie reichlich (ca. 30 pCt.) Anthracen. Die Zusammensetzung ist die eines Dioxyanthrachinons $C_{14}H_8O_4$ (gef. 69.35 und 69.31 pCt. C, 3.56 und 3.54 pCt. H, ber. 70.00 und 3.33 pCt. H). Wir schlagen für diese Verbindung, um an ihre Abstammung und ihre Zusammensetzung zu erinnern, den Namen Chryszin vor. Die Chrysamminsäure ist alsdann als Tetranitro-, das Hydrochrysammid als Tetramido- (resp. Diamidoimido-) Chryszin zu bezeichnen.

Acetylchryszin. Zur weiteren Erkenntnis der Substanz haben wir durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 170° ihre Acetylverbindung dargestellt. Sie erscheint aus Alkohol in benzoesäureähnlichen, gelblichen Blättchen, ist sublimierbar und schmilzt bei 226 bis 230°. Die Analyse ergibt die Zusammensetzung des Diacetylchryszins:



Begreiflicherweise haben wir grosse Sorgfalt darauf verwendet, zu constatiren, ob das Produkt der Zinkstaubreaction auf Chryszin Anthracen oder Methylanthracen sei. Die Versuche wurden mehrmals wiederholt. Wir erhielten bei der Oxydation mit Chromsäure immer sofort Anthrachinon von der charakteristischen Krystall- und Sublimationsform und dem Schmelzpunkt 278°. Nur eine verhältnissmässig äusserst kleine Menge war in Ammoniak löslich und deutete auf eine Spur Anthrachinoncarbonsäure hin. Wir vermuthen, dass Letzteres von der Anwendung noch nicht absolut gereinigten Chryszins in der Zinkstaubreaction herrührt. Es ergibt sich hieraus mit Sicherheit, dass der dem Chryszin zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff Anthracen ist.

Von den nach der gegenwärtigen Auffassung des Anthrachinons möglichen 9 isomeren Dioxyanthrachinonen sind bereits 6 bekannt, von denen übrigens möglicherweise das Purpuroxanthin mit der bisher ungenügend beschriebenen Frangulinsäure zusammenfällt. Das Chryszin ist mit keiner der gleichzusammengesetzten identisch und bildet also das 7. Isomere. Die prägnantesten Unterscheidungsmerkmale des Chryszins sind kurz folgende: Nichtfärben der Beizen (Unterschied von Alizarin), Unlöslichkeit des Ba- und Ca-Salzes (Unterschied von Anthraflavon, Frangulinsäure, Anthraflavinsäure und Purpuroxanthin), gelbrothe Farbe der alkalischen Lösung (Unterschied von Chinizarin), die ebensowenig wie die ätherische im Spectralapparat scharfe Absorptionsstreifen zeigt (Unterschied von Chinizarin)¹⁾.

Schwerer ist sie von der Chrysophansäure, die ebenfalls hier berücksichtigt werden musste, zu unterscheiden. Hierzu dient die grosse Krystallisationsfähigkeit und die Krystallform (Nadeln) des Chryszins.

Ein sehr geeignetes Unterscheidungsmerkmal bieten bei den Oxyanthrachinonen häufig die gut krystallisirten Acetylverbindungen durch ihre scharfen Schmelzpunkte dar. Zur Vervollständigung der folgenden Tabelle haben wir aus einer Probe uns freundlichst von Hrn. Baeyer überlassenen Chinizarins die Acetylverbindung, die in gelben Säulchen krystallisirt, hergestellt.

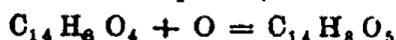
¹⁾ Schunck hat in der vorliegenden Nummer dies. Ber. eine neue Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4$ beschrieben, die bei directem Vergleich einer von Schunck selbst herrührenden Probe sich ebenfalls verschieden vom Chryszin erwies.

Schmelzpunkte der Acetylverbindungen der
Bioxyanthrachinone.

Acetylalizarin	160°
Acetylfrangulinsäure	184°
Acetylxanthopurpurin	184°
Acetylchinizarin	200°
Acetylanthraflavinsäure	228°
Acetylanthraflavon	(nicht angegeben)
Acetylchryszin	227—230°.

Bezüglich der Stellung der Hydroxyle im Chryszin ergibt die Nichtidentität desselben mit Alizarin, Chinizarin und Purpuroxanthin, dass sich in jedem Benzolkern des Anthrachinons ein Hydroxyl befinden muss. Wir hielten es darum, und weil man aus der Aloe auf verschiedenen Wegen Paracumarsäure und Paraoxybenzoesäure erhalten hat, für wahrscheinlich, dass Chryszin das Condensationsprodukt der Paraoxybenzoesäure in derselben Weise sein möchte, wie Anthraflavon das der Oxybenzoesäure. Auf eine entsprechende Synthese des Chryszins aus Paracumar- und Paraoxybenzoesäure gerichtete Versuche haben jedoch bisher zu keiner fassbaren Substanz geführt.

Oxychryszin. Wegen dieser Stellung der Hydroxyle steht das Chryszin in naher Beziehung zum Oxyanthrachinon. Wir haben daher versucht, ob Chryszin in ähnlicher Weise oxydirt werden könne, wie jenes, das bekanntlich durch Schmelzen mit Kali unter Aufnahme eines Atom Sauerstoff in Alizarin übergeht. Beim Erhitzen mit Kali geht die rothe Chryszinlösung in eine korablumenblaue Masse vom prachtvollsten Metallglanz über. Die Lösung in Wasser erscheint nun blauviolett, fast wie die des Alizarins. Säuren fällen den neuen Farbstoff als braune Flocken, welche aus Alkohol umkristallirt wurden. Die Substanz hat die Zusammensetzung eines Trioxyanthrachinons $C_{14}H_8O_5$ (berechnet 65.63 pCt. C und 3.13 pCt. H, gefunden 66.03 pCt. C und 3.72 pCt. H) und ist nach der Gleichung



entstanden. Wir bezeichnen sie demgemäss als Oxychryszin. Ob dasselbe etwa mit dem Isopurpurin identisch ist, haben wir noch nicht sicher feststellen können, es wird indess aus seiner Lösung in kohlen-saurem Natron durch Schütteln mit Thonerde grossentheils gefällt. Beizen färbt es sehr intensiv mit zwischen Alizarin und Purpurin liegenden lebhaften Farben an.

Tetranitrochryszin. Für die eingangs gestellte Frage war es wünschenswerth, das Nitrirungsprodukt des Chryszins auf seine Identität mit Chrysamminsäure zu untersuchen. Wir haben dasselbe durch mehrstündiges Erwärmen des Chryszins mit rauchender Salpetersäure, woraus es in gelben, flächenreichen aber kleinen, glänzenden

Krystallen erhalten wird, dargestellt, und so wie seine Salze, letztere bisher meist nur qualitativ, untersucht. Die Säure hat die Zusammensetzung der Chrysamminsäure $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$, das Kalisalz die Formel $C_{14}H_2(NO_2)_4K_2O_4$ des chrysamminsäuren (gef. 15.5 pCt. K, ber. 15.7 pCt.). Die Salze, sowie auch das entsprechende Hydrochrysammid krystallisiren prachtvoll und lassen auf vollkommene Identität mit der Chrysamminsäure schliessen, was durch weitere quantitative Bestimmungen festgestellt werden wird.

Dagegen ist das Nitrirungsprodukt der Chrysophansäure zwar der Chrysamminsäure sehr ähnlich, aber wahrscheinlich nicht mit dieser identisch. Das Kalisalz krystallisirt in voluminösen Nadeln, die wir aber niemals von dem charakteristischen Metallglanz des chrysamminsäuren erhalten konnten, auch ist es viel löslicher und durch kaltes Wasser auf dem Filter vollkommen fortwaschbar. Das Kalksalz krystallisirt in Nadeln, ist aber gleichfalls viel löslicher als das chrysamminsäure. Doch können wir hier unsere Versuche noch nicht als beendet ansehen, weil bei verschiedener Behandlung mit Salpetersäure vielleicht verschiedene Substanzen entstehen. Die Zusammensetzung unserer Säure stimmt nahezu auf Tetranitrochrysophansäure.

Da der oben beschriebene Abbau der Chrysamminsäure auch den Weg zur Erkenntniss des Nitroprodukts der Chrysophansäure angiebt, so haben wir auch in dieser Richtung Versuche begonnen. Die Reduction ergiebt bei dieser Substanz ein blaues, dem Hydrochrysammid sehr ähnliches Produkt, das aber bisher nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Bei der Diazotirung und weiteren Behandlung erhielten wir hier eine Substanz, welche sowohl dem Chrysazin als der Chrysophansäure sehr ähnlich ist, der Identificirung aber bisher sehr grosse Schwierigkeiten dadurch entgegenstellt, dass sie nicht krystallisirt erhalten wird.

Wir setzen diese Untersuchung fort und beabsichtigen auch andere Derivate der Chrysamminsäure, sowie die Aloetinsäure in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Berlin, Org. Laboratorium der Gewerbeakademie.

475. C. Liebermann: Ueber Orcein.

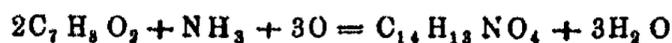
(Eingegangen am 16. December.)

Gelegentlich einer anderweitigen Untersuchung habe ich früher¹⁾ mitgetheilt, dass das aus Orcin entstehende Orcein nicht die von Ger-

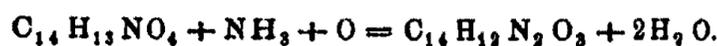
¹⁾ Diese Berichte VII, 247.

hardt aufgestellte Formel $C_7 H_7 NO_3$ besitzt, sondern aus zwei Farbstoffen von der Zusammensetzung $C_{14} H_{13} NO_4$ und $C_{14} H_{13} N_2 O_3$ besteht.

Der erstere würde sich nach der Gleichung



bilden, der zweite durch weitere Einwirkung des Ammoniaks und der Luft auf den ersteren entstehen:



Den letzteren erhält man daher reichlicher bei sehr lang dauernder Einwirkung des Ammoniaks.

Beide Farbstoffe sind lebhaft kantharidenglänzende, amorphe Substanzen und in ihrem Aeussern nicht unterscheidbar. Die prachtvoll purpurnen alkalischen Lösungen sind für die erste Substanz röther, für die zweite blauer.

Der zweite Farbstoff ist in Alkohol, vorzüglich aber in ammoniakalischem Wasser schwerer löslich als der erste.

Ich hatte meinen ersten Versuchen zufolge gehofft, auf letztere Eigenschaft eine Trennung beider Farbstoffe begründen zu können. Ich habe mich aber durch eine sehr grosse Reihe von Analysen überzeugen müssen, dass dies nicht gelingt, einestheils weil auch die schwerer lösliche Substanz noch löslich ist, andertheils weil häufig ein mechanisches Zusammenbacken dieser Verbindungen stattfindet, durch welches auch die löslichere Substanz bei der unlöslichen zurückbleibt. Auch andere Trennungsmethoden führten nicht zum Ziel. Ich theile hier die Analysen der fast immer aus getrennten Darstellungen herrührenden Substanzen mit, weil sie durch den in allen fast gleichbleibenden Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff bei wechselnder Stickstoffmenge deutlich das Verhältniss beider Substanzen zu einander ausdrücken und immerhin die von mir aufgestellten Formeln als die wahrscheinlichsten erkennen lassen.

Das verwendete Orcin war zuvor destillirt worden. Es wurde auf Glasplatten ausgebreitet der Einwirkung des Ammoniakdampfes unter einer Glucke ausgesetzt, die hin und wieder gelüftet wurde. Der gebildete Farbstoff wurde zunächst mit ammoniakalischem Wasser in den leichter und schwerer löslichen Theil getrennt. Der schwer lösliche Theil wurde für sich in verdünnter Natronlauge gelöst, im Uebrigen beide Theile weiter in gleicher Weise behandelt; nämlich mit Säure gefällt, ausgewaschen, in Alkohol aufgenommen und dieser verdunstet. Getrocknet wurde meist bei 110° , die Temperatur war hierbei ohne merklichen Einfluss. Beim Ausschütteln mit Aether erwiesen sich die Farbstoffe frei von Orcin.

Gefunden.
Dauer der Einwirkung der Ammoniakdämpfe
8—14 Tage; für die Substanzen der letzten
Analysen jeder Reihe 2—8 Monate.

A. In NH_3 leicht löslich.								Berechnet für Gerhardt's		
C	H	N						$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_4$	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$
65.2	—	—	65.0	65.1	65.0	65.8	65.6	64.9	54.9	
5.0	—	—	5.1	5.1	5.1	5.4	4.7	5.0	4.6	
5.8	4.8	5.4	5.0	6.8	6.8	10.4	10.8	10.9	5.4	9.2

B. In H_2 schwerer löslich.						
C	H	N				
65.7	64.8	65.3	65.7	65.4	65.5	
5.1	5.0	4.9	5.0	5.8	4.8	
10.0	10.0	7.2	7.1	8.1	8.6	

Org. Labor. d. Gewerbe-Akademie.

476. Fr. Scheiding: Ueber das β -Naphtylamin.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Liebermann und ich¹⁾ haben vor Kurzem ein dem lange bekannten Naphtylamin isomeres (β -)Naphtylamin beschrieben, dessen ausführlichere Erforschung der Schluss des Sommersemesters verhinderte. Ich habe es mir angelegen sein lassen, im Laboratorium des Hrn. Prof. Liebermann die noch bestehenden Lücken zu ergänzen und erlaube mir, die neu gewonnenen Thatsachen hier kurz mitzutheilen.

Der Schluss auf die β -Stellung der Nitrogruppe im Bromnitronaphtylamin, und somit der Amidogruppe in unserm neuen β -Naphtylamin, setzte die damals aus theoretischen Gründen abgeleitete Annahme voraus, dass alle drei substituierend in das Naphtalin eingetretenen Gruppen sich in demselben Benzolkern befinden. Dies habe ich jetzt durch Ueberführung des Bromnitronaphtylamins in Phtalsäure direkt bewiesen. Bei der Oxydation dieser Verbindung durch Eindampfen mit verdünnter Salpetersäure wurde eine reichliche Menge einer Säure erhalten, die beim Sublimiren die langen Nadeln des Phtalsäureanhydrids gab. Ihr Schmelzpunkt lag sofort genau bei 128° . Bei dem scharf ausgeprägten Charakter der Verbindung glaubte ich von einer Analyse absehen zu können und habe nur das Freisein der Substanz von Brom und Stickstoff nachgewiesen.

Besüglich der zeitraubenden Darstellungsweise des β -Naphtylamins sind einige Verbesserungen gemacht worden. Das Einschmelzen des Bromnitroacetnaphtylids mit alkoholischem Ammoniak ersetzte ich durch Kochen mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler. Ein

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1108.

Theil der trockenen Verbindung wurde mit 6 Theilen absoluten Alkohols und 0.2 Theilen Stangen-Kali versetzt. Schon bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade löste sich alles zu einer tief dunkelgelbroth gefärbten Flüssigkeit, welche bei 1—2tägigem Kochen am Rückflusskühler gelbrothe Krusten ausschied. Dieselben wurden zur Reinigung nochmals mit alkoholischem Kali digerirt. Der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt, gab die orangerothten Nadeln des Bromnitronaphtylamins vom Schmelzpunkt 200° . Die Ausbeute betrug ohne Verwendung der Mutterlaugen 70—75 pCt.

Auch die Diazo-Verbindung wurde untersucht. Dieselbe scheidet sich aus der schwefelsauren Lösung in feinen, gelben Nadeln aus, welche bei $84—85^{\circ}$ unter lebhafter Gas-Entwicklung schmelzen und beim schnellen Erhitzen verpuffen. In kaltem Wasser löslich, wird sie beim Kochen damit in Bromnitronaphtol vom Schmelzpunkt 142° , bei gleicher Behandlung mit absolutem Alkohol in Bromnitronaphtalin zersetzt. In der kalten, wässrigen Lösung erzeugte Natronlauge einen gelben Niederschlag, in dem alkalischen Filtrate davon wurde die Gegenwart von Schwefelsäure nachgewiesen. Demnach ist die Verbindung das schwefelsaure Salz des Bromnitrodiazonaphtalins.

β -Naphtylamin ist geruchlos und sublimirt in Blättchen. Durch längeres Kochen mit Eisessig wurde die bereits von Liebermann und mir erwähnte Acetverbindung dargestellt.

β -Acetnaphtalid $C_{10}H_7NH(C_2H_5O)$ gef. 77.74 pCt. C und 5.96 pCt. H, ber. 77.84 pCt. C und 5.95 pCt. H.

Von den Salzen wurden dargestellt:

Salzsaures β -Naphtylamin $C_{10}H_7NH_2HCl$. Krystallisirt in farblosen Blättchen, ist in Alkohol und reinem Wasser sehr löslich, weniger in salzsäurehaltigem. Gef. 19.97 pCt. Cl, ber. 19.77. Mit Platinchlorid bildet es ein in gelben Blättchen krystallisirendes Doppelsalz $(C_{10}H_7NH_2HCl)_2PtCl_4$, das in kaltem Wasser wenig löslich ist. Gef. 28.54 pCt. Pt, ber. 28.33 pCt.

Schwefelsaures β -Naphtylamin $(C_{10}H_7NH_2)_2SO_4H_2$. In kalten, verdünnten Lösungen des salzsauren Salzes erzeugt Schwefelsäure einen Niederschlag von schwefelsaurem β -Naphtylamin. Dasselbe ist in reinem und salzsäurehaltigem Wasser schwer löslich. Aus heissem Wasser krystallisirt es in schönen, farblosen Blättchen. Gef. 8.31 pCt. S, ber. 8.33 pCt.

Das pikrinsaure Salz krystallisirt aus heissem Wasser in langen, gelben Nadeln, die bei 195° unter Zersetzung schmelzen und in Alkohol leicht löslich sind.

Das schwefelsaure Salz des β -Naphtylamins ist in Wasser bedeutend schwerer löslich, wie das der α -Verbindung und eignet sich, einem direkten Versuche zufolge, in welchem ich ein zu dem Zweck

bereitetes Gemisch von α - mit 5 pCt. β -Naphthylamin anwandte, zur Trennung derselben von einander. Ich habe auf diese Weise geprüft, ob in dem auf gewöhnlichem Wege erhaltenen und durch Destillation gereinigten α -Naphthylamin die Anwesenheit von β -Naphthylamin nachzuweisen sei. Doch konnte trotz wiederholter Krystallisationen aus siedendem Wasser, selbst in dem schwerlöslichsten Antheile kein β -Naphthylamin nachgewiesen werden.

Berlin. Org. Labor. d. Gowerbe-Akademie.

477. Eduard Meusel: Erwiderung auf die Berichtigung Traube's.

(Eingegangen am 17. December.)

Zu meiner Arbeit „Nitritbildung durch Bacterien“ erklärt Hr. Traube, zwei der daraus gezogenen Schlüsse seien alt.

Ueber den Gegenstand habe ich annähernd gleichlautend¹⁾ bei den verschiedenen Publicationen berichtet. Die Redaction meiner auswärtigen Veröffentlichung in den *Comptes rend.* wählt Hr. Traube, um eine verdächtigende Prioritätsreclamation anzuhängen.

Ehe ich auf dieselbe eingehe, ergänze ich die damalige Mittheilung dahin, dass aus Traubenzucker und Kalium- oder Natriumnitrat die Bacterien eine durch Bleiacetat fällbare Säure bilden. Entsprechend dieser Säurebildung tritt in verschlossenen Gefässen salpetrige Säure auf, die beim Oeffnen einer 8-Literflasche sofort durch den stechenden Geruch, wie durch die Jodstärkereaction zu erkennen ist.

Ich führe dies jetzt gleich an, weil dadurch die freie salpetrige Säure bei derartigen Vorgängen in Betracht gezogen werden muss und auch hier vielleicht Hr. Traube auf seine mir jetzt vorliegende Schrift hinweisen möchte²⁾.

Zur Beurtheilung der Reclamation des Hrn. Traube mögen folgende Citate dienen:

S. 6 seiner Schrift (1858) steht als sichere Schlussfolgerung:
„dass Fäulniss nicht in allen Fällen an die Gegenwart leben der Thiere oder Pflanzen geknüpft ist.“

Gegenüber dieser sicheren Schlussfolgerung sagt jetzt Hr. Traube mit Hinweis auf seine eben citirte Arbeit vom Jahre 1858 (als Träger der Fäulnissfermente sind nach den Untersuchungen von Pasteur die Bacterien zu betrachten) S. 115 ferner:

¹⁾ Man vergleiche die entsprechenden Zeilen dieser Berichte VIII, S. 1215.

²⁾ Hr. Traube spricht daselbst von der Sauerstoffübertragung der salpetrigen Säure spec. von der Umwandlung der Olein- in Klaidin-...

„dass alle in Organismen gebildeten Fermente auf die nämliche Weise, d. h. durch die Fähigkeit gebundenen Sauerstoff zu übertragen, wirken, halten wir zwar für wahrscheinlich, müssen es aber vorläufig bis zur Sammlung aller einschlagenden Beobachtungen dahingestellt lassen.“

Ferner heisst es in einem mir vorliegenden Werk¹⁾ aus dem Jahre 1875:

„Pasteur's Annahme, dass die Hefe im Gegensatz zu allen lebenden Organismen von gebundenem Sauerstoff leben und wachsen können etc.“

Auch Hr. F. Fischer, dessen Schriften sich durch Literaturkenntniss auszeichnen, erwähnt bei Gelegenheit einer Zusammenfassung der Bacterienarbeiten (1875) nichts von der Uebertragung des gebundenen Sauerstoffs durch die Bacterien.

Sollte Hr. Traube hiernach noch den von mir gezogenen Schluss „die Bacterien bewirken die Uebertragung des Sauerstoffs selbst dann, wenn er in chemischen Verbindungen ist“ noch für sich beanspruchen, sogar bei Vorgängen, die man früher gar nicht zu den Fäulnisvorgängen rechnete, die mit jenen nur die Organismen gemein haben, so will ich ihm gerne für jenen Ausspruch die Priorität überlassen. Ich glaube den Schluss „die Bacterien übertragen auch gebundenen Sauerstoff“ aus beweiskräftigen Experimenten gezogen zu haben.

Hrn. Traube's Ausspruch kann ich nirgends finden, ich hoffe denselben z. B. im Jahrgang 1874, S. 115, wo Hr. Traube seine Schrift vom Jahre 1858 anzog, mit Recht vermuthen zu können, aber auch hier nicht einmal die Mittheilung der Idee.

Es liegt übrigens für mich der Werth der Arbeit noch in ganz anderer Richtung. Erstens werden die Bacterien mit Nitraten manchem Chemiker als Oxydationsmittel dienen zum Studium der Kohlenhydrate, der Eiweisskörper etc. und ausserdem sind die Nitrate so verbreitet im Haushalt der Natur und ihre bereits erkannten Functionen sind so wichtig, dass eine neue Umsetzung derselben, namentlich bei Vorgängen allgemeiner Art eine Reihe neuer Gesichtspunkte erschliessen muss.

Wenn ich nun die von mir beschriebene Nitratfäulniss besonders auf die hauptsächlichsten Bestandtheile der Pflanze ausdehnte²⁾ (Cellulose, Stärke, Zucker, Eiweisskörper) und hier Nitritbildung fand, so überlasse ich es am besten dem Leser zu entscheiden, ob die Nitratfäulniss einen neuen Gesichtspunkt für die Pflanzenfäulniss in sich

¹⁾ Gährungsarbeiten, zusammengestellt im Wagner'schen Jahresber. 1875 S. 710.

²⁾ Auch Cohn brachte Bacterien, Zucker und Nitrate zusammen, constatirte aber nur Vermehrung der Bacterien.

trägt, oder ob Hr. Traube ¹⁾ berechtigt sein sollte, diese Folgerung für alt zu erklären, resp. für sich zu reclamiren.

Breslau.

478. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber Di- und Trichloranilin.

(Eingegangen am 18. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einiger Zeit²⁾ theilten wir ein Verfahren zur Darstellung von Dichloranilin mit, dem indessen der Uebelstand anhaftet, dass das erhaltene Dichloranilin stets mit Monochloranilin verunreinigt ist, von welchem Ersteres nur durch zeitraubende Trennungen befreit werden kann. In folgender Weise ist es uns gelungen, alle erwähnten Uebelstände zu beseitigen.

Man löst 1 Theil Acetanilid in 4 Theilen 90procentiger Essigsäure und leitet trocknes Chlorgas ein, bis der Apparat um 1.05 Theile zugenommen hat. Allzustarke Erhitzung ist durch Abkühlen des Gefäßes zu verhindern. Die Flüssigkeit wird dann durch Einbringen eines Krystallfragmentes von Dichloracetanilid zum Erstarren gebracht und die flüssigen Theile abgesogen. Das erhaltene Anilid ist blendend weiss und braucht nur einmal aus Alkohol umkrystallisirt zu werden, um absolut rein zu sein. Hat sich das Gemenge während des Chloreinleitens zu sehr erwärmt, so kann dem Anilid etwas freies Dichloranilin beigemischt sein und es schmilzt dann zu niedrig. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol kann es leicht gereinigt werden, oder man verflüchtigt zunächst durch Kochen mit Wasser das Dichloranilin.

Indem wir concentrirte Essigsäure an Stelle der wässrigen anwenden, vermeiden wir die Bildung gefärbter oder harziger Produkte vollkommen. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische. Dichloracetanilid $C_6H_3Cl_2.NC_2H_5O.H$ schmilzt bei 143° . Den von O. Witt³⁾ angegebenen Schmelzpunkt 140° beobachteten wir nur an nicht völlig reiner Substanz.

Bei anhaltendem Einleiten von Chlor in die Lösung des Acetanilids in 90procentiger Essigsäure bildet sich auch Trichloracetanilid $C_6H_2Cl_3.NH.C_2H_5O$, doch ist eine totale Ueberführung nur schwer zu erreichen. Selbst bei Gegenwart von Jod wird nur ein Theil des Acetanilids in das Trichlorderivat übergeführt. Eine Gewichts-

¹⁾ Diese Ber. VIII, S. 1397 schreibt Hr. Traube: „denn nur die Erforschung und Klarlegung der Sache selbst ist mir Hauptsache.“

²⁾ Diese Berichte VII, 1761.

³⁾ Dasselbst S. 1602.

zunahme des Kolbens findet nicht mehr statt, wenn noch lange nicht die theoretische Menge Chlor absorbiert ist. Beim Stehen in der Kälte krystallisiert meist reines Dichloracetanilid aus. Fällt man das Filtrat mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um, so bemerkt man zwischen den Rhomben des Dichloranilids Nadeln des Trichloranilids. Durch Schlemmen lassen sich beide Arten von Krystallen trennen. Die Nadeln werden zunächst aus 90procentiger Essigsäure umkrystallisiert, dann in Aether gelöst, um sie von brauner, amorpher Materie zu befreien, der Aether verdunstet und der Rückstand aus 50procentiger Essigsäure krystallisiert. Viel einfacher erhält man den Körper durch Erhitzen von Trichloranilin mit Chloracetyl auf 100° und Umkrystallisieren des Produktes aus 50procentiger Essigsäure.

Trichloracetanilid $C_6H_2Cl_3 \cdot N C_2H_3O \cdot H$ krystallisiert in Nadeln, die bei 204° schmelzen. Es löst sich sehr wenig in Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, leichter in Alkohol und Essigsäure.

Das freie Trichloranilin stellt sich am besten dar durch Einleiten von Chlor in die essigsäure Lösung des Anilins, bis eine Gewichtszunahme von 229 Theilen für je 100 Theile des angewandten Anilins erfolgt ist. Dann fällt man mit Wasser und destilliert den Niederschlag mit Natron. Das feste Destillat wird zunächst mit verdünnter und dann mit starker Salzsäure ausgekocht, um niedrigere Chlorstufen zu entfernen. Das Trichloranilin löst man hierauf in Ligroin und krystallisiert es nöthigenfalls noch aus 50procentiger Essigsäure um.

Trichloranilin krystallisiert aus Ligroin in prächtigen, langen Nadeln, welche meist die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Es ist in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin leicht löslich, weniger in 50procentiger Essigsäure. Es schmilzt bei 77.5 und destilliert unzersetzt bei 260° (bei 752 Mm., Thermometer im Dampf). Es löst sich etwas in concentrirter Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt.

Beim Behandeln des Trichloranilins mit salpetriger Säure erhält man ein neues Trichlorbenzol $C_6H_3Cl_3$, das in schönen Krystallen erhalten werden kann, bei 63.5° schmilzt und bei 208.2° (Therm. im Dampf), bei 763.8 Mm. siedet. Es löst sich leicht in Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Essigsäure (50 pCt.).

Jungfleisch erhielt ein bei 60° schmelzendes Trichlorbenzol durch Zerlegen des gechlorten Chlorbenzols $C_6H_3ClCl_4$ mit alkoholischem Kali. Es wird wohl mit dem unsrigen identisch sein.

St. Petersburg, den 27. Novbr. (9. Decbr.) 1875.

479. W. Hempel: Beitrag zur Beurtheilung der Salicylsäurefrage.
(Eingegangen am 20. November.)

In Nr. 14 des 12. Bandes des Journals für praktische Chemie hat eine vergleichende Arbeit des Hrn. Fleck über die antiseptische Wirkung der Benzoesäure, Carbonsäure, Salicylsäure und Zimmtsäure durch Hrn. Kolbe eine im wissenschaftlichen Verkehr ganz ungewöhnliche Art der Widerlegung erfahren. Verfasser dieses hofft im Nachfolgenden einige zur Beurtheilung dieser schwierigen Frage wichtige Thatsachen zu geben¹⁾.

Fleck's Versuche, die wie der Titel seiner Broschüre angiebt, alle im Hinblick auf die praktische Anwendbarkeit gemacht worden sind, hatten ergeben, dass die gährungshemmende Kraft der Salicylsäure so lange man pro Liter Bierwürze nicht mehr als 0.8 Gramm Säure anwendet, bei weitem hinter der der Zimmtsäure und Benzoesäure zurücksteht, und dass, wie in Versuchsreihe VI. auf Seite 48 seiner Schrift nachgewiesen ist, die Bierwürze die antiseptisch wirkenden Säuren zum Theil zu binden vermöge und sie so ihrer gährungshemmenden Kraft beraube. Kolbe hat gezeigt, dass, wenn man mehr als 1 Grm. Säure pro Liter Würze anwendet, die Salicylsäure stärker gährungshemmend wirkt. Ein Theil der Fleck'schen Versuche hat so durch Kolbe's Beobachtung eine sehr wesentliche Ergänzung erhalten, andere Versuche, vor allen die mit faulender Fleischflüssigkeit, haben in keiner Beziehung ihre Gültigkeit verloren.

Was die theoretische Frage der Wirkung der fraglichen aromatischen Säuren anbelangt, so haben die klinischen Beobachtungen ergeben, wie schwierig es ist, die aus chemischen Laboratoriumsexperimenten erhaltenen Resultate auf die Schlussfolgerungen in Bezug auf den thierischen Organismus zu übertragen, so hat sich gezeigt, dass beim innern Gebrauch der Salicylsäure die von Kolbe angerathene gleichzeitige Verabreichung einer passenden Säure nicht nöthig ist, dass man nicht einmal die freie Säure zu geben braucht, da die salicylsauren Salze nahezu dieselbe günstige Wirkung haben. In Anbetracht dieser Thatsachen müssen die entscheidenden Beobachtungen über die Gesamtwirkung der fraglichen Säuren lediglich den physiologischen Instituten überlassen werden, denen die Fleck'schen Versuche einen brauchbaren Anhalt bieten werden. Der unbestreitbare Werth der Fleck'schen Schrift liegt ja in seinen nahezu 100 quantitativen Versuchen, deren Thatsächliches bis auf den Hefetödtungsversuch, der eine physiologische Frage behandelt, in ihrer vollen Gültigkeit nicht

¹⁾ Man vergleiche ferner die Abhandlung der HH. Feser u. Friedberger im „Archiv für wissenschaftliche und praktische Thierheilkunde“ 1875, Heft 6*, worin dieselben nachweisen, dass nicht Kolbe, sondern sie die Bindung der Salicylsäure durch das Blut zuerst nachgewiesen haben.

angefochten werden kann. Was ferner die Fleck'schen Schlussfolgerungen in Bezug auf die Gährungsgerbe anbetrifft, so hält Fleck die Anwendung der antiseptischen Säuren auf Grund der Kolbe'schen, Neubauer'schen und seiner Versuche überhaupt für unzulässig, da die Erwartungen, dass minimale Quantitäten der Säuren zu wirken vermöchten, durch keinen der Versuche unterstützt sind, so wird die Praxis entscheiden, ob die Empfehlungen für Bier- und Weinconservirung gerechtfertigt waren.

Nimmt man aus Kolbe's Journal und der Fleck'schen Schrift das Thatsächliche der Versuche, so findet man, dass Fleck Dinge klar legte, die für die mannigfaltigen Anwendungen, für welche die Salicylsäure empfohlen ist, die grösste Bedeutung haben, und die aus Kolbe's und Neubauer's Versuchen allein nicht zu folgern sind.

Diese wenigen Worte in Bezug auf die allgemeine Sachlage, da die zur Widerlegung der Fleck'schen Broschüre erschienenen Abhandlungen dieselbe keineswegs widerlegen, sondern nur weniger wesentliche theoretische Spekulationen, die Fleck seinen Versuchen unterzulegen zu müssen glaubte, behandeln.

Da der einfache quantitative Versuch mit einer Albuminlösung lehrt, dass die antiseptischen Säuren schon bei mässiger Temperatur, bei 30—40°, auf das Albumin wirken, indem sich reichliche Mengen von coagulirtem Eiweiss abscheiden und die nähere Kenntniss dieser Wirkung für die Anwendung derselben von der grössten Bedeutung ist, so habe ich durch folgende Versuche zu entscheiden gesucht, ob die fraglichen Körper mit dem Eiweiss eine chemische Verbindung eingehen.

Da die Salicylsäure, Benzoësäure, Zimmtsäure etc. sehr krystallisationsfähig sind und daher einen hohen Diffusionscoefficienten haben, hingegen das Albumin und die ihm verwandten stickstoffhaltigen Körper entweder gar nicht oder doch nur sehr schwer diffundiren, so musste, wenn eine Verbindung zwischen den Säuren und den Proteinkörpern besteht, sich dies durch Diffusionsversuche entscheiden lassen. Existirte die fragliche Verbindung, so müssen entweder die stickstoffhaltigen Körper in derselben leichter diffundiren, oder im Falle dieselbe undiffundirbar war, die antiseptischen Säuren an ihrer Diffundirbarkeit einbüssen, zum Theil undiffundirbar werden.

Bei den folgenden Diffusionsversuchen dienten zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeiten Glasringe von ganz gleicher Grösse (erhalten durch Abspaltung des oberen Theiles der grössten Sorte Bechergläser), über welche mittelst zweier Gummibänder ein Stück Pergamentpapier so gespannt wurde, dass die eine Fläche des Ringes geschlossen und seine äussern Seiten völlig mit Papier umgeben waren. Da die Gummibänder das Papier fest an das Glas pressten, so waren auf diese Weise bei den verschiedenen Ringen die diffundirenden

Flächen sehr annähernd gleich gross. Die Diffusionsgefässe wurden in destillirtes Wasser so eingehängt, dass die Oberflächen der durch das Papier getrennten Flüssigkeit möglichst in einem Niveau standen, so dass also nur minimale Druckdifferenzen die Diffusionserscheinungen beeinträchtigen konnten. Vor und nach den Versuchen wurden die Diffusionsgefässe auf ihre Dichtigkeit geprüft. Die verwendeten Bierwürzen¹⁾ und Albuminlösungen waren entweder ganz frisch bereitet oder kurz vor dem Versuche ausgekocht und filtrirt, so dass sie weder Gährungs- noch Fäulnisserscheinungen zeigten.

Nach Unterbrechung der Diffusion durch Herausheben der Glasringe wurde das vorgelegte destillirte Wasser in kleinen Hofmeister'schen Glasschälchen mit papierdünnen Wandungen eingedampft, bei 100° getrocknet und gewogen, hierauf sammt dem Schälchen in einem Mörser mit Natronkalk verrieben, und nach der Varrentrapp-Will'schen Methode durch Verbrennung und Auffangen des gebildeten Ammoniaks in titrirter Schwefelsäure der Stickstoff bestimmt.

Von der Reinheit des Natronkalks hatte man sich durch eine Verbrennung von Zucker überzeugt, wobei unbestimmbare Spuren von Ammoniak auftraten.

1. Versuch. In 100 CC. einer durch Diffusion bis zum Verschwinden der Chlorreaction gereinigten, filtrirten Hühnerseiweisslösung (sie ergab pro 100 CC. 1.524 Gr. bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknetes Eiweiss, welches 2.1 pCt. Asche enthielt, war frei von Ammoniak und reagirte neutral) wurde 0.3 Gr. Salicylsäure kalt gelöst und in dem oben beschriebenen Apparate mit 500 CC. Wasser 24 Stunden diffundiren gelassen. Nach dieser Zeit wurde mit dem vorgelegten Wasser auf die angegebene Weise die Stickstoffbestimmung ausgeführt, welche ein völlig negatives Resultat ergab, es war keine Spur Eiweiss diffundirt. Eine Verbindung der Salicylsäure mit durch Diffusion gereinigtem Hühnerseiweiss musste also, wenn sie überhaupt existirte, undiffundirbar sein.

2. Versuch. In 100 CC. der bei Versuch 1. verwendeten Eiweisslösung wurde 0.4 Gr. Salicylsäure kalt gelöst und in einem dem oben beschriebenen Diffusionsgefässe ganz gleich construirten grösseren Apparate (der Ringdurchmesser betrug 20 Cm.) gegen je 1000 CC. Wasser diffundiren gelassen und alle 12 Stunden das vorgelegte Wasser erneuert.

Nach 9 Diffusionen war in einem zur Controlle gleichzeitig gemachten Diffusionsversuche mit einer 0.4 Gr. Salicylsäure enthaltenden wässrigen Lösung mit Eisenchlorid keine Salicylsäure mehr nachweis-

¹⁾ Die Würze stammte, wie die zu Fleck's Versuchen verwendete, aus der Feldschlösschenbrauerei und enthielt 17.1 pCt. Extrakt und, alle freie Säure als Milchsäure berechnet, 0.155 pCt. freie Milchsäure.

bar. In dem Eiweissversuch zeigte das zuletzt vorgelegte Wasser mit Eisenchlorid eine ganz schwache, nur in dicker Schicht wahrnehmbare Violettfärbung. Die Eiweisslösung ergab mit Salzsäure zersetzt, mit Aether ausgeschüttelt (der Aether verdunstet), nur noch Spuren von Salicylsäure.

Aus diesen Versuchen glaube ich schliessen zu können, dass die Salicylsäure mit Hühnereiweiss keine chemische Verbindung einzugehen vermag.

3. Versuch. In 100 CC. Bierwürze wurde 0.1 Gr. Salicylsäure kalt gelöst und in dem Apparat von Versuch 2 gegen je 1000 CC. Wasser diffundiren gelassen und alle 12 Stunden das vorgelegte Wasser erneuert. Nach 9 Diffusionen war im Diffusum Salicylsäure mit Eisenchlorid nicht mehr nachweisbar. Die Untersuchung der rückständigen Bierwürze liess jedoch ebenfalls keine Salicylsäure mehr erkennen.

Eine Verbindung der Salicylsäure mit den in der Bierwürze enthaltenen Proteinstoffen musste also, wenn sie überhaupt existirte, diffundirbar sein.

4. Versuch. a) In 100 CC. Bierwürze wurde 0.1 Gr. Salicylsäure kalt gelöst und mit 500 CC. Wasser in dem anfangs beschriebenen Apparate 4 Stunden lang diffundiren gelassen. Das vorgelegte Wasser ergab nach dieser Zeit

0.681 Gr. bei 100° getrockneten Verdampfungsrückstand, enthaltend 0.0072 Gr. Stickstoff.

b) In 100 CC. Würze wurde 0.1 Gr. Benzoëssäure kalt gelöst und mit 500 CC. Wasser 4 Stunden diffundiren gelassen.

Es ergab sich

0.681 Gr. bei 100° getrockneter Verdampfungsrückstand, enthaltend 0.0073 Gr. Stickstoff.

c) 100 CC. Würze wurden mit 500 CC. Wasser 4 Stunden diffundiren gelassen.

Es ergab sich

0.659 Gr. bei 100° getrocknet, enthaltend 0.0078 Gr. Stickstoff.

5. Versuch. a) In 100 CC. Würze wurde 0.1 Gr. Benzoëssäure gelöst und gegen 500 CC. Wasser 6 Stunden lang diffundiren gelassen.

Es war diffundirt

0.0195 Gr. Stickstoff.

b) 100 CC. Würze wurde gegen 500 CC. Wasser 6 Stunden lang diffundiren gelassen.

Es ergab sich:

0.0197 Grm. Stickstoff.

Bei den Versuchen mit Salicylsäure missglückte die Stickstoffbestimmung.

Aus allen Versuchen zusammen glaube ich schliessen zu dürfen, dass die Salicylsäure keine chemische Verbindung mit den Albuminkörpern einzugehen vermag.

Da Ernst von Meyer und Kolbe S. 182 am Eingang erwähnten Artikels zeigen, dass die Bierwürze die Salicylsäure so gut zu binden vermöge, dass sie erst nach Zusatz von Salzsäure mit Aether leicht ausschüttelbar ist, so habe ich, nachdem die obigen Versuche die Gewissheit gegeben hatten, dass ein spezifisches, vielleicht nur den antiseptischen Säuren zukommendes Bindungsvermögen mit den Proteinstoffen der Würze nicht existirt und darum kein Grund vorhanden war, warum nicht die Milchsäure als stärkere, im Wasser leicht lösliche Säure beim Schütteln mit Aether die Salicylsäure austreiben solle, den bezüglichen Versuch in etwas abgeänderter Weise wiederholt und folgende Resultate erhalten:

6. Versuch. In 250 CC. Wasser wurden 8 Grm. phosphorsaures Natron $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ und 3.1 Grm. Salicylsäure gelöst und dann dreimal mit stets neuen Mengen Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet, die Salicylsäure gewogen. Man erhielt:

0.542 Grm. Salicylsäure.

Hierauf wurden 2 Grm. Milchsäure zugesetzt und wieder ausgeschüttelt, man erhielt:

$\frac{2.647 \text{ Grm.}}{3.189 \text{ Grm.}}$ Salicylsäure.

Die Salicylsäure war bei der hier angeführten Wägung noch wasserhaltig, das Trocknen missglückte durch einen Unfall.

7. Versuch. In 250 CC. Wasser wurden 8 Grm. phosphorsaures Natron und 3.1 Grm. Benzoesäure gelöst, hierauf mit Aether ausgeschüttelt. Nach 3 Ausschüttelungen erhielt man:

1.453 Grm. Benzoesäure,

nach Zusatz von 2 Grm. Milchsäure

$\frac{1.640 \text{ Grm.}}{3.093 \text{ Grm.}}$ Benzoesäure.

Bei den folgenden Ausschüttelungsversuchen mit Salicylsäure und Würze wurde der Aether abdestillirt, der Rest verdunstet und die Salicylsäure über Schwefelsäure getrocknet. Der verwendete Aether war vorher mit Aetzkalk im stehenden Kühler gekocht und abdestillirt worden.

Die gewonnene Salicylsäure war immer nur sehr schwach gelblich gefärbt.

In den letzten Ausschüttelungen wurde, da sie relativ grosse Mengen von aus der Würze stammenden, in Aether löslichen Extractivstoffen enthielten, die darin enthaltene Salicylsäure colorimetrisch

bestimmt, nachdem man sich vorher überzeugt hatte, dass die geringen Quantitäten von Extractivstoffen, mit welchen die Salicylsäure verunreinigt war, keinen Einfluss auf die Genauigkeit der colorimetrischen Bestimmung habe. Es wurden geringe und gleiche Mengen von Eisenchlorid zur Hervorrufung der violetten Farbe benutzt und nach den bei colorimetrischen Bestimmungen allgemein nöthigen Vorsichtsmaassregeln verfahren.

8. Versuch. In 100 CC. Würze wurden 0.2 Grm. Salicylsäure heiss gelöst und nach dem Erkalten mit der gleichen Menge Aether ausgeschüttelt.

Die ersten 5 Ausschüttelungen ergaben:

0.219 Grm. mit Aether ausschüttelbare Masse.

Die folgenden 5 Ausschüttelungen:

0.0125 Grm. mit Aether ausschüttelbare Masse

enthaltend

0.0035 Grm. Salicylsäure.

Hierauf wurde 5 CC. 30procentiger Salzsäure zugesetzt und 3 Mal mit Aether ausgeschüttelt. Es ergab sich:

0.022 Grm. Gesamtmasse

enthaltend

0.0025 Grm. Salicylsäure.

9. Versuch. In 100 CC. Würze wurden 0.2 Grm. Salicylsäure heiss gelöst und nach 12 Stunden nach dem Erkalten mit je 500 CC. Aether ausgeschüttelt.

Die ersten drei Ausschüttelungen ergaben:

0.201 Grm. in Aether lösliche Masse.

Die folgenden zwei:

0.017 Grm. in Aether lösliche Masse,

enthaltend

0.008 Grm. Salicylsäure.

Hierauf wurde mit 2 CC. 30procentiger Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Es ergab sich:

0.018 Grm. in Aether lösliche Masse

enthaltend

0.004 Grm. Salicylsäure.

Um schliesslich ein Bild über die beim Abdestilliren des Aethers durch die Flüchtigkeit der Salicylsäure entstehenden Verluste zu erhalten, wurde 0.2 Grm. Salicylsäure in 500 CC. Aether gelöst, der Aether stark kochend abdestillirt, der Rückstand in ein tarirtes Schälchen gespült, getrocknet und gewogen. Man erhielt:

0.196 Grm. Salicylsäure.

Der Versuchsfehler betrug also 2. pCt.

Dass Kolbe und Meyer beim Ausschütteln mit Aether ganz andere Resultate erhalten haben, erklärt sich folgendermaassen.

Bierwürze und Aether scheiden sich nicht, wie Wasser und Aether, in zwei Schichten, sondern in drei. Man unterscheidet eine Schicht völlig klaren Aethers, eine von Aether und Eiweiss erfüllte Schicht und die Würze. Es lässt sich der in der Eiweisschicht enthaltene Aether nicht von dem Eiweiss und der Würze trennen, so dass eine sehr beträchtliche Menge aus der Würze durch das Schütteln in den Aether übergegangene Salicylsäure immer zurückbleibt. Der Fall gleicht dem fehlerhaften Auswaschen eines Niederschlages, wo man nicht abwartet, bis das Waschwasser abgelaufen ist, sondern durch Aufgiessen von frischem Wasser das Auswaschen unnöthig lang ausdehnt.

Es wurde, dem Kolbe'schen Versuch entsprechend, in 250 CC. Würze 2.5 Grm. Salicylsäure heiss gelöst und nach dem Erkalten mit 750 CC. Aether ausgeschüttelt, in einem sehr weiten Scheidetrichter 24 Stunden lang absetzen gelassen, der klare Aether so weit irgend möglich getrennt, das Volum der Würze und der eiweisshaltigen Aetherschicht gemessen.

Es wurde erhalten:

675 CC. Aether

325 CC. Würze, Aether und Eiweiss.

Hiernach musste beim Kolbe'schen Versuch bei jeder Ausschüttelung 75 CC. Aether in der Würze bleiben. Da nun Kolbe angiebt, dass er mit dem halben Volum der Würze an frischem Aether ausschüttelte, also mit 125 CC., so musste die in der Würze enthaltene Salicylsäure durch das Ausschütteln nach folgender Gleichung sich vermindern.

$$125 : 75 = 2.5 \text{ Grm. } x$$

Die Würze enthielt also:

nach der	1. Ausschüttelung	1.5	Grm. Salicylsäure
- -	2.	-	0.9
- -	3.	-	0.54
- -	4.	-	0.324
- -	5.	-	0.1944

Kolbe fand 0.180 Grm.

Diese Berechnung klärt den Kolbe'schen Versuch völlig auf und führt seine Resultate auf einen analytischen Fehler zurück. Die beim Kolbe'schen Versuch fehlenden 90 Milligramm Salicylsäure = 36 pCt. der Gesamtmenge, entsprechen einem Fehler, der, wie oben gezeigt, durchaus nicht in der Methode liegt, die im Gegentheil, da die Würze geringe Mengen in Aether lösliche Bestandtheile enthält, etwas zu hohe Werthe liefern muss.

Die Salicylsäure lässt sich aus Bierwürze mit Aether leicht völlig ausschütteln, wenn man nur, weil das Eiweiss eine scharfe Trennung des Aethers von der Würze verhindert, genug Aether anwendet und so den Verdünnungscoefficienten recht gross macht.

Trotzdem findet, wie Fleck zuerst nachgewiesen hat, und wie Kolbe's Versuche mit Salzsäure ebenfalls beweisen, in der Bierwürze, natürlich ebenso in Most und allen anderen Medien, die Basen und Säuren enthalten, eine theilweise Bindung der antiseptischen Säuren statt, was einfach auf das Princip der Massenwirkung zurückzuführen ist, wobei aber neben den phosphorsauren Salzen alle Salze betheiligt sein müssen, deren Wirkung natürlich durch ein Mehr oder Minder irgend welcher Säure wesentlich beeinflusst wird.

Die von Kolbe gefundenen Zahlen über das Bindungsvermögen der Würze stehen auf einem durchaus unhaltbaren Boden und die in demselben Artikel enthaltenen nur beleidigenden, nicht beweisenden Worte über schülerhafte Versuche und Halbchemiker sind hiermit durch den einfachen Nachweis eines analytischen Fehlers beantwortet.

Dresden, den 19. December 1875.

480. W. Michler: Vorläufige Mittheilung über vierfach substituirte Harnstoffe.

(Eingegangen am 19. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Während bekanntlich ein-, zwei- und dreifach substituirte Harnstoffe leicht darstellbar sind, sind alle Versuche zur Gewinnung vierfach substituirter Harnstoffe bis jetzt erfolglos geblieben, so dass Zweifel entstanden sind, ob solche Körper überhaupt existiren können. Das Misslingen der zu ihrer Synthese angewendeten Versuche liegt indess wie es scheint darin, dass Reactionen angewandt wurden, bei denen eine Wanderung eines Alkoholradikals von einem Stickstoffatom an ein anderes hätte stattfinden müssen; dies hätte der Fall sein müssen bei den Versuchen Tetraäthylharnstoff aus cyansaurem Tetraäthylammonium [Hofmann¹⁾, Brüning²⁾] oder aus Cyansäureäther und Triäthylamin (Wurtz³⁾) zu gewinnen, da sowohl Tetraäthylammonium als Triäthylamin mehr als zwei Aethylgruppen an demselben Stickstoffatom enthalten, während doch der Tetraäthylharnstoff an jedem Stickstoffatom nur zwei Aethylgruppen führt.

Auf Rath von Hrn. Professor V. Meyer habe ich versucht, das Ziel durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Diäthylamin zu

¹⁾ Annal. d. Chem. 78, 274.

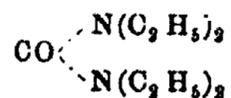
²⁾ Annal. d. Chem. 104, 200.

³⁾ Annal. d. Chem. 80, 850.

erreichen, da hier die richtige Vertheilung der Aethylgruppen bereits gegeben ist.

Diäthylamin wurde mit dem zwei- bis dreifachen Volumen flüchtigsten Ligroins verdünnt und in die Lösung unter Kühlung Chlorkohlenoxyd eingeleitet. Die Reaction, die bei Anwendung des nicht verdünnten Diäthylamins heftiger ist, verläuft sehr rubig; unter schwacher Erwärmung scheidet sich salzsaures Diäthylamin aus. Nachdem von der Lösung kein Chlorkohlenoxyd mehr aufgenommen wurde, wurde von der ausgeschiedenen Masse rasch abfiltrirt, der Rückstand mit Ligroin ausgewaschen und aus dem erhaltenen Filtrat das Ligroin abdestillirt.

Es hinterblieb als Rückstand eine angenehm riechende Flüssigkeit; dieselbe wurde mit Wasser mehrmals gewaschen und destillirt. Das Produkt kochte fast ganz constant bei 205° C. (uncor.). Die Analyse dieses Körpers gab Zahlen, die zu der Formel:



führen.

Berechnet: C = 62.73 pCt., H = 11.62 pCt., N = 16.27 pCt.
Gefunden: C = 62.18 u. 62.40 pCt., H = 11.08 pCt., N = 15.77 pCt.

Eine Wasserstoffbestimmung ging verloren.

Ueber die weiteren Eigenschaften und Reactionen dieses Körpers werde ich berichten, sobald ich grössere Mengen davon gewonnen habe.

Die Substanz besitzt die Eigenschaften einer Base; sie löst sich in Säuren und wird daraus durch Alkalien wieder abgeschieden.

In seinen physikalischen Eigenschaften schliesst sich dieser höchst substituirte Harnstoff den bisher bekannten äthylirten Harnstoffen an, bei welchen bekanntlich die Schmelzpunkte meistens und die Siedepunkte immer um so niedriger liegen, je mehr Aethylgruppen sie enthalten.

	Harnstoff	Aethyl-Harnstoff	Diäthyl-Harnstoff	Triäthyl-Harnstoff	Tetraäthyl-Harnstoff
Schmelzp.	180°	92°	112°5	63°	flüssig.
Siedepkt.	nicht flüchtig.	nicht flüchtig.	263	223°	ca. 205°

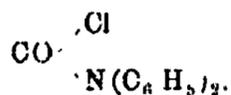
Ich beabsichtige noch die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf andere secundäre Aminbasen, zunächst Dimethylamin, Aethylanilin und Diphenylamin zu untersuchen und behalte mir bezügliche Mittheilungen hierüber vor.

Ich bemerke noch, dass Chlorkohlenoxyd ebenfalls auf Diphenylamin in Ligroin gelöst leicht einwirkt; es scheidet sich sofort salzsaures Salz aus.

Filtrirt man von demselben ab, so erhält man nach dem Verjagen des Ligroins einen festen Rückstand, der aus Alkohol umkrystallisirt in hübschen Blättchen ausschiesst.

Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 85° C.

Die Analyse ergab die Formel:



Durch Einwirkung von Ammoniak, Anilin und Diphenylamin auf dies Chlorid habe ich phenylirte Harnstoffe erhalten, über die ich, ebenso wie über die sonstigen Reactionen des Chlorids, später berichten werde.

Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. V. Meyer.

481. A. Ladenburg: Polemisches und Theoretisches.

(Eingegangen am 17. Decbr.)

Wenn ich auch im Allgemeinen kein Freund von Reclamationen bin und deshalb wiederholt Angriffe gegen meine Arbeiten oder Darlegungen, welche meine Untersuchungen ungenügend oder gar nicht berücksichtigten, ohne Erwiderung gelassen habe¹⁾, so glaube ich doch jetzt dieses Schweigen gegenüber einer Arbeit von Hübner brechen zu sollen²⁾. Bei Besprechung der Constitution des Benzols und seiner Derivate hat dieser meine Arbeiten der letzten Jahre zum Theil gänzlich ignorirt, zum Theil so dargestellt, dass die darin enthaltenen Resultate fast werthlos werden. Derselbe hat am Schluss seiner Abhandlung auf die Wichtigkeit seiner Untersuchungen hingewiesen, mit Hilfe deren er hofft, die Lösung einer Frage zu gewinnen, welche ich schon vor mehreren Jahren gegeben habe, ohne dass er auch nur mit einem Worte dieser meiner Untersuchungen gedenkt.

Hübner schreibt: „Die Annahme von den zweimal je zwei gleichartigen H-Atomen im Benzol wird aber durch keine Thatsache bisher unterstützt. Demnach darf dieser Satz nicht als wichtige Grundlage zu sogen. Beweisen benutzt werden“. Weiter hofft Hübner durch Vollendung seiner Versuche die Richtigkeit dieses Satzes ableiten zu können und begründet damit die grosse Bedeutung derselben. Nun habe ich aber schon im Jahre 1872 (Ber. V, 322) darauf hinge-

¹⁾ V. Meyer, Ber. III, 114. Hübner, Ann. chem. 159, 35. Körner, gaz. chimica tomo IV. Richter, Ber. VIII, 1419 etc.

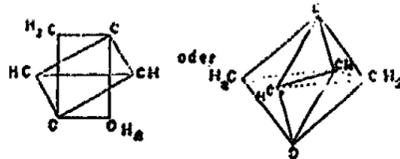
²⁾ Vergl. d. Ber. VIII, 1215.

wiesen, dass aus Versuchen von Carstanjen die Gleichwerthigkeit zweier Wasserstoffpaare gefolgert werden könne und habe diesen Beweis später ausführlich gegeben (Liebig Ann. 172, 348). Allerdings habe ich selbst eingesehen, dass meine Ableitung nicht ganz streng sei (Ber. VIII, 1688) und habe deshalb kürzlich einen neuen Nachweis für diesen Satz gegeben, der allerdings Hübner beim Niederschreiben seiner Abhandlung nicht bekannt sein konnte. Immerhin war aber auch meine erste Ableitung des Satzes derart, dass sie nicht verdiente einfach ignorirt zu werden. Es sei mir gestattet auf diese Betrachtungen hier zurückzukommen, da ich jetzt in der Lage bin den Beweis zu vervollständigen.

Carstanjen hat gezeigt, dass die durch Oxydation aus Thymol und Diamidothymol gewonnenen Oxythymochinone identisch sind. Dies kann, wie ich früher gezeigt habe, nur in dreierlei Weise gedeutet werden.

I. Im ersten Falle folgt unmittelbar die symmetrische Stellung zweier H-Atome zu den übrigen 4 und daraus die symmetrische Lage zweier H-Paare einem fünften gegenüber. Damals schon habe ich die Unwahrscheinlichkeit dieses Falles hervorgehoben. Ich will dafür hier bestimmte Gründe angeben, die sich aus unsern allgemeinen Anschauungen über Valenz ergeben. Sollen, was dieser Fall verlangt, 2 H-Atome 4 andern gegenüber symmetrisch gestellt sein, so heisst das, die 2 C-Atome, mit welchen diese 2 H-Atome verbunden sind, sind in gleicher Weise an die 4 andern C-Atome des Benzols gebunden. Dieser Bedingung kann aber nicht genügt werden, da die zwei ersten C-Atome schon zur Bindung der 4 C-Atome ihre Valenzen erschöpft haben und keine H-Atome mehr zu binden vermögen. Wird die Symmetrie aber dadurch erreicht, dass diese 2 C-Atome mit den C-Atomen, an denen die 4 H-Atome liegen, gar nicht gebunden sind, so ist dies nur dann möglich, wenn die letztern auf nur 2 C-Atome vertheilt sind, so dass die zwei letzten C-Atome das Molekül zusammenhalten. Man kommt so nothwendig auf Fig. 1, als Benzolschema,

Fig. 1.



welches der bekannten Thatsache der Benzolbildung aus Acetylen und der Gleichwerthigkeit der Benzolwasserstoffe widerspricht und ausserdem nur bei gewissen Bisubstitutionsderivaten 3, bei andern 2 Isomeren zulässt, also höchst unwahrscheinlich, ja sogar unmöglich ist. Uebrigens ist bei dieser Formel die Gleichwerthigkeit der 2 H-Paare

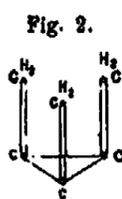
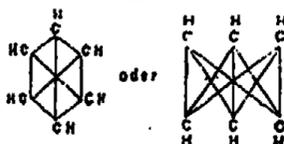


Fig. 2. einem fünften gegenüber vollständig gewahrt. Das Letztere gilt auch von Formel Fig. 2, die ich gleichfalls für unmöglich halte. Auch hier sind nur 2 isomere Bisubstitutionsderivate ableitbar und auch andere nothwendig an eine Benzolformel zu stellende Bedingungen nicht erfüllt. Von anderen ähnlichen Formeln ist daher hier keine Rede.

II. Im zweiten Falle habe ich früher schon die Richtigkeit desselben Satzes ohne weitere Voraussetzungen nachgewiesen.

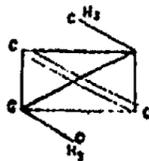
III. Im dritten Fall folgte unmittelbar die symmetrische Lage dreier H-Atome gegen die drei andern. Diesen Fall bezeichnete ich damals schon als unmöglich. Die Gründe dafür sind sehr einfach, denn er führt nothwendig, wenn nur CH-Gruppen im Benzol vorausgesetzt werden, was mir unerlässlich erscheint, zu der bekannten Formel, Fig. 3, die nur 2 isomere Bisubstitutionsderivate zulässt, wie ich das schon Kekulé gegenüber hervorgehoben habe ¹⁾.

Fig. 3.



Wollte man eine andere Formulirung, denn die aus CH-Gruppen zulassen, so würde man wohl kaum eine andere Formel als die in Fig. 4 abgebildete auffinden, und auch diese würde wieder nur 2 isomere Bisubstitutionsderivate zulassen. Uebrigens, obgleich dadurch dieser dritte Fall als unmöglich nachgewiesen ist, so ist selbst hierbei noch die Gleichwerthigkeit der 2 H-Paare gewahrt.

Fig. 4.



Damit wäre also der früher von mir gegebene Beweis vervollständigt. Um jeden Zweifel über die Richtigkeit der dabei zu Grunde liegenden Versuche zu heben, werden diese in meinem Laboratorium wiederholt.

Hübner spricht auch von der Gleichwerthigkeit der H-Atome im Benzol, welche er für „recht gut“ begründet hält. Er giebt an, dass besondere Versuche angestellt worden seien, um dieses nachzuweisen, und citirt dann drei Abhandlungen, von denen die erste von ihm und Alsberg gemeinschaftlich, die zweite von einem seiner Schüler, die dritte von mir ausgeführt ist.

Die Untersuchung von Hübner und Alsberg zeigt, dass man aus Brombenzol 2 Bromnitrobenzole gewinnen kann, die beide durch Reduction Anilin liefern, und dass weiter aus Brombenzol eine Brombenzolsulfosäure und ein Brombenzolsulfochlorid erhalten werden

¹⁾ Liebig's Ann. 173, 353.

können, welches letztere in das gewöhnliche Benzolsulphydrat verwandelt werden kann. Daraus kann man höchstens die Identität dreier und eigentlich nur die zweier H-Atome im Benzol nachweisen. Die Abhandlung von Rose zeigt, dass die Brommesitylensäure aus Brommesitylen identisch ist mit der aus Mesitylensäure. Daraus lässt sich für diese Frage kein bestimmter Schluss ziehen. Was nun meine Abhandlung über das Mesitylen betrifft, so habe ich niemals behauptet, daraus die identische Bindungsweise aller Benzolwasserstoffatome herleiten zu können. Alle drei Abhandlungen zusammen geben also diesen Nachweis nicht.

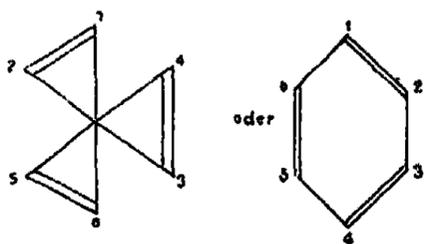
Dagegen verschweigt Hübner, dass ich die Existenz eines zweiten Pentachlorbenzols — der einzig scheinbar wohl fundierten Thatsache seit Aufstellung der Kekulé'schen Theorie, welche gegen die Gleichwerthigkeit der Benzolwasserstoffe sprach — annullirt habe; er ignorirt weiter, dass ich im vorigen Jahre (diese Berichte VII, 1684) eine besondere Abhandlung veröffentlicht habe, worin diese Gleichwerthigkeit der Benzolwasserstoffe nachgewiesen ist.

Schon aus dem, was ich bisher mitgetheilt habe, geht hervor, wie durchaus unbegründet Hübner's Vorwurf ist, ich hätte schon seit dem Jahre 1869 die Natur der Benzolwasserstoffe als festgestellt betrachtet, eine Behauptung, die er auch durch kein Citat aus der fraglichen Abhandlung stützen kann. Wie weit ich damals von einer solchen Ansicht entfernt war, ersieht man aus der wenige Wochen später erschienenen Abhandlung (Ber. III, 274) und aus meinen seitherigen, nunmehr erfolgreichen Bemühungen, diese Frage zu einem Abschluss zu bringen.

Was Hübner's weitere Kritik meiner Abhandlung aus dem Jahre 1869 betrifft, so habe ich selbst in jener Abhandlung die Cauteleu angegeben, unter denen der dort geführte Beweis zutreffend ist -- dass jene Bedingungen auch wirklich erfüllt sind, habe ich nun nachträglich bewiesen. Der „bildlichen Formeln“ habe ich mich nur in so weit bedient, als ich hoffte, dadurch das Verständniss zu erleichtern. Hätte ich allerdings damals gewusst, wie heute noch die einfachsten und bestbekanntesten Formeln missverstanden werden können, ich hätte es nicht gethan. Hübner gebraucht zur Widerlegung der Richtigkeit meines Beweises eine Formel, die für Jeden, der Formeln richtig versteht¹⁾, identisch ist mit der damals von mir gebrauchten, dem alten Kekulé'schen Sechseck, und er will daraus ableiten, dass den Thatsachen auch genügt wird durch die Annahme von drei Ortho-, einer Meta- und einer Parastellung. Während er also meinen Be-

¹⁾ Bekanntlich sollen unsere Formeln nur die Bindungsweise und nicht die Lagerung der Atome darstellen. Wenn oben von Lage und Stellung der Atome die Rede ist, so bezieht sich auch dies natürlich nur auf die Bindungsweise.

Fig. 6.



merkungen entsprechend (Ber. III, 140) 1.2 von 1.6 unterscheidet, hält er 1.3, 1.4 und 1.5 für identisch, weil die betreffenden Kohlenstoffe nicht miteinander gebunden sind, während doch Kekulé schon die Unterschiede dieser drei Stellungen hervorgehoben hat. Wenn der Deutung der Formeln allerdings so weiter Spielraum gelassen werden könnte, so wären sie überhaupt sinnlos.

Dass man die Existenz von Thatsachen übersehen und sie als neu schildern kann, namentlich wenn sie an und für sich von geringer Bedeutung sind und mehr zufällig von dem Gebiete der Untersuchung berührt werden, ist wohl schon oft vorgekommen und mir selbst kürzlich passiert. Ich glaube nicht, dass dem Betreffenden daraus ein schwerer Vorwurf gemacht werden kann. Dass man aber über einen allgemeinen theoretischen Gegenstand schreibt, ohne auch nur annähernd die einschlagende Literatur zu beachten oder zu verstehen, scheint mir wohl der Misbilligung werth, der ich durch diese Veröffentlichung Ausdruck gegeben habe.

482. W. Zuelzer: Ueber die relativen Gewichtsmengen einzelner Harnbestandtheile.

(Eingegangen am 21. December.)

Die Analyse des Harns hat sich bisher vorzugsweise mit den absoluten Quantitäten einzelner Harnbestandtheile beschäftigt. Dadurch ist zwar die Kenntniss von den Vorgängen des Stoffwechsels in Bezug auf einzelne Bestandtheile des Organismus, namentlich z. B. in Bezug auf die N-haltigen, erheblich gefördert worden; es liess sich aber hierdurch nicht entscheiden, ob die übrigen in die Zusammensetzung des Thierkörpers eingehenden Substanzen und besonders die unorganischen in einer entsprechend gleichmässigen oder in ungleichmässiger Weise vom Stoffwechsel betroffen werden.

Eine Entscheidung dieser Frage kann durch die Bestimmung der relativen Gewichtsmengen der Harnbestandtheile herbeigeführt werden.

Es ist bekannt, dass die Zusammensetzung der Organe des Tierkörpers eine sehr grosse Uebereinstimmung bewahrt. Liebig zeigte, dass die unorganischen Substanzen, welche bei der Verbrennung der gleichen Organe, sogar wenn sie von verschiedenen Thieren herrühren, zurückbleiben, ein constantes Verhältniss zu einander darbieten. („Es ist völlig unmöglich“, führt Liebig u. a. an, „durch die Analyse der unverbrennlichen Bestandtheile des Fleisches das eines Ochsen von dem eines Hundes oder Schweines zu unterscheiden und zu sagen, welche von dem Fleische des Fleischfressers oder dem des kräuterfressenden Thieres gewonnen worden sind“).

Nächstdem besteht auch ein wenig veränderliches Verhältniss zwischen den verbrennlichen und unverbrennlichen Bestandtheilen; so ergibt z. B. die von v. Bibra ausgeführte Bestimmung der Gesamtasche des bei 100° getrockneten Fleisches vom Menschen, Hasen und Reh 4 pCt., bei Vögeln und Fischen 4—7 pCt. des Gesamtgewichts.

Ausserdem zeigen die Analysen von E. Bischoff und Forster, dass in den entsprechenden Organen sogar das Verhältniss zwischen N und P_2O_5 gleich bleibt; ersterer fand im Muskelfleisch vom Ochsen 0.13, letzterer im Muskelfleisch vom Hunde 0.13 bis 0.14 Phosphorsäure auf 1 N.

Gegenüber einer so constanten Zusammensetzung, wie sie sich hiernach ergibt, muss angenommen werden, wenn der Stoffwechsel, eine gleichbleibende Ernährung vorausgesetzt, alle Körperbestandtheile in gleichem Verhältniss betrifft, dass die im Harn erscheinenden Endprodukte des Stoffwechsels gleichfalls ein constantes Verhältniss zu einander darbieten werden. Eine mehr oder weniger erhebliche Aenderung hierin würde darthun, dass die verschiedenen in die Zusammensetzung des Körpers eingehenden Substanzen in ungleichmässiger Weise vom Stoffwechsel betroffen werden.

Vergleicht man demnach die im Harn erscheinenden N-Mengen mit der Phosphorsäure und Schwefelsäure, welche bekanntlich eine nahe Beziehung zu den Albuminaten haben, so ergibt sich folgendes:

Bei reiner Fleischnahrung, auch wenn diese in wechselnden Quantitäten verabreicht wird, enthält der Harn des Hundes in 24 Stunden auf 100 N constant 12—14 Phosphorsäure. Bei Fütterung mit Kartoffeln und Brot findet im Verhältniss zum N eine erhebliche und ungleichmässige Steigerung der Phosphorsäure statt, auf 100 N 20—30 Phosphorsäure.

Beim gesunden Menschen in jüngerem Alter (20—25 Jahr) bei gemischter ausreichender Nahrung zeigt der Urin (24 stündige Menge) im Mittel auf 100 N 17—19 P_2O_5 . Bei Fleischnahrung wird die relative Menge der P_2O_5 etwas geringer, bei vegetabilischer Kost grösser.

Das Verhältniss zwischen beiden Stoffen erleidet durch mannigfache Einflüsse unabhängig von der Ernährung wesentliche und charakteristische Abänderungen. In den Vormittagsstunden z. B. wird relativ weniger P_2O_5 ausgeschieden, als in den Nachtstunden. Im fieberhaften Zustande wird ihre Menge noch mehr herabgesetzt, während sie nach Beendigung des Fiebers erheblich steigt.

In Bezug auf die Schwefelsäure des Harns lässt sich vorläufig folgendes feststellen: Im normalen Zustande werden beim Menschen (24 Stunden) auf 100 N 12—14 Schwefelsäure, bei Fleischkost etwas weniger, entleert. Der relative Werth der Schwefelsäure wird zur Nachtzeit und im fieberhaften Zustande erhöht, am Tage und nach Beendigung von fieberhaften Krankheiten geringer.

Ferner enthält der Harn des gesunden Mannes in 24 Stunden im Mittel auf 100 N 0.3—0.7 Kalk und 0.6—1.0 Magnesia.

Das constante Verhältniss der angeführten anorganischen Substanzen zum N unter normalen Verhältnissen lässt demnach auf eine gleichmässige Einwirkung des Stoffwechsels auf diejenigen Körperbestandtheile schliessen, aus denen sie herkommen. Andererseits zeigen die grossen Abweichungen von der Mittelzahl, dass unter bestimmten Verhältnissen der Stoffwechsel mehr oder weniger einseitig alterirt wird.

Eine ausführliche Darstellung der Resultate soll demnächst erfolgen.

483. C. Loring Jackson und Woodbury Lowry: Ueber substituirte Benzylverbindungen.

(Vorläufige Notiz.)

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

In den folgenden Zeilen erlauben wir uns der Gesellschaft die ersten Ergebnisse einer grösseren Untersuchung über substituirte Benzylverbindungen vorzulegen, da eine Notiz von Wachendorff¹⁾ über nitrirte Benzylchloride, welche wir soeben erhalten haben, die Aufmerksamkeit diesem Gebiet der Forschung zulenkt.

Um eine Collision mit Wachendorff zu vermeiden, haben wir unsere Versuche über die Nitrobenzyl derivative aufgegeben und uns zunächst mit den Brombenzylbromiden beschäftigt, von denen bis jetzt keines dargestellt worden war.

Parabrombenzylbromid C_6H_4Br, CH_2Br . Diese Substanz wurde nach dem Verfahren gewonnen, welches Neuhof²⁾ zur Dar-

¹⁾ Wachendorff, diese Berichte VIII, 1101.

²⁾ Neuhof, Zeitschr. Chem. 1866, 658, u. Jahresber. 1866, 597. Vergl. auch Beilstein und Geitner, Ann. Chem. Pharm. 189, 841.

stellung des Chlorbenzylchlorids angewendet hat, nämlich durch Einleiten von Bromdämpfen in den Dampf von siedendem Parabromtoluol. Der Siedepunkt stieg während des Einleitens und Bromwasserstoff entwich in Strömen. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse, welche aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, einen constanten Schmelzpunkt zeigte. Die Analyse ergab 64.20 pCt. Brom, statt 64 pCt., welche die Theorie verlangt.

Eigenschaften. Weisser starrer Körper, welcher aus Alkohol leicht in langen Nadeln krystallisirt. Aus der braunen Flüssigkeit, welche ihn begleitet — wahrscheinlich eine Mischung von Bromtoluol und Orthobrombenzylbromid — scheidet er sich beim langsamen Verdunsten in grossen quadratischen Prismen aus. Der Geruch ist angenehm aromatisch, reizt aber Augen, Nase und Schlund in heftiger Weise. Mit Wasserdampf kann er, obwohl nur mit Schwierigkeit, überdestillirt werden. Er sublimirt leicht und verbrennt mit russender, schwach grün gesäumter Flamme. Unlöslich in Wasser, löst sich der Körper wenig in kaltem, reichlich in heissem Alkohol; auch in Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Toluol löst er sich auf.

Mit 1 Mol. Natriumacetat und absolutem Alkohol am Rückflusskühler im Sieden erhalten liefert er, neben reichlicher Ausscheidung von Natriumbromid, eine dicke Flüssigkeit von angenehmem, an die des Essigäthers erinnernden Geruch. Mit Kupferoxyd erhitzt, brennt diese Flüssigkeit mit grüner Flamme. Wir zweifeln daher nicht, dass hier das Brombenzylacetat vorliegt, haben dasselbe jedoch noch nicht rein genug für die Analyse erhalten.

Siedendes, nach der Methode von Hübner und Wallach¹⁾ gereinigtes Orthobromtoluol liefert mit Bromdampf eine Flüssigkeit, welche durch Destillation mit Wasserdampf von einer kleinen Menge von Parabrombenzylbromid gereinigt wurde, indem man die zuerst übergehende Portion gesondert auffing. Der Geruch der Flüssigkeit ist aromatisch, ihr Dampf übt eine reizende Wirkung auf die Augen, sowie auf die Schleimbäute des Mundes und der Nase aus. Mit Natriumacetat und Alkohol gekocht verwandelt sie sich in eine bromhaltige Flüssigkeit von ähnlichem Geruch wie ihn die aus Parabrombenzylbromid erhaltene Substanz zeigt.

Als man Metabromtoluol, welches nach der Methode von Wroblewsky²⁾ dargestellt worden war, in ähnlicher Weise mit Bromdampf behandelte, wurde ebenfalls eine Flüssigkeit erhalten, deren Geruch sich aber wesentlich von demjenigen der vorherbeschriebenen Verbindung unterschied. Im Uebrigen glich sie jener, zumal was Wirkung auf Auge und Nase anlangt. Mit Natriumacetat und abso-

¹⁾ Hübner und Wallach, Zeltschr. Chem. 1869, 499.

²⁾ Wroblewsky, Ann. Chem. Pharm. 168, 158.

litem Alkohol wurde gleichfalls ein bromhaltiges organisches Acetat erhalten.

Nach dem Gesagten lässt es sich nicht bezweifeln, dass wir das Brombenzylbromid und Brombenzylacetat auch der Ortho- und der Metareihe in Händen gehabt haben, obwohl noch nicht hinreichend rein, um die Verbindungen der Analyse zu unterwerfen.

Vor mehr als Jahresfrist hat der Eine von uns versucht, durch Reduction des schönkrystallisirten Nitrobenzylsulfoeyanats eine entsprechende Amidoverbindung zu erhalten; die Ergebnisse waren aber nicht einladender als diejenigen der Reductionsversuche, welche Beilstein und Kuhlberg¹⁾ mit dem Nitrobenzylacetat angestellt haben. Behandelt man aber den Dampf siedenden Paratoluidins mit Bromdämpfen, so wird neben viel Toluidinbromhydrat das bromwasserstoffsaure Salz eines bromhaltigen Toluidins erhalten. Auch diese Substanz bedarf noch einer genaueren Untersuchung, welche wir uns bestreben werden, der Gesellschaft bald in vollendeterer Form vorzulegen. Wir beabsichtigen auch den drei Bromverbindungen des Brombenzyls entsprechende Amidoverbindungen, sowie die bromreicheren Derivate der Monobromsubstitute in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen.

Laboratorium für organische Chemie, Harvard University Cambridge, Mass. U. S. Nov. 22. 1875.

484. Rud. Biedermann: Ueber Oxymerkaptane.

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

(Eingegangen am 21. December.)

Verbindungen, welche neben der Hydroxylgruppe noch die Sulfurylgruppe enthalten, sind bislang noch nicht dargestellt worden. Bei den Versuchen, die ich seit längerer Zeit gelegentlich angestellt habe, um derartige Körper, die aus mehr als einem Grunde Interesse darbieten, zu erhalten, begegnete ich mannichfachen Schwierigkeiten; die Körper selbst scheinen leicht zersetzbar zu sein.

Ich will nicht alle die Wege beschreiben, die ich eingeschlagen habe, um in das Phenol die SH-Gruppe, in das Phenylmerkaptan die OH-Gruppe einzuführen, auf denen ich aber keiner glatten Reaction begegnete. Schliesslich versuchte ich das Chlorid einer Amidosulfosäure zu reduciren. In dem Reductionsprodukt braucht dann nur noch die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt zu werden.

Die Sulfanilsäure eignet sich nicht zu diesem Zweck. Die freie Säure sowohl, wie ihre Salze erleiden bei der Behandlung mit Phos-

¹⁾ Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 147, 341.

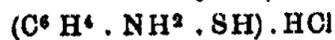
phorchlorid eine tief eingreifende Zersetzung. Nur unter ganz besonderen Vorsichtsmaassregeln — Arbeiten mit ätherischer Lösung — gelingt es, kleine Mengen des Sulfanilsäurechlorids zu bilden.

Weit leichter entsteht das Chlorid der Nitrobenzolsulfosäure, welche durch lang dauernde Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Nitrobenzol erhalten wurde¹⁾. Ich habe gleich das bei der Darstellung der Säure erhaltene Bariumsalz mit PCl_5 zersetzt. Die berechneten Mengen beider Körper wurden in einer Schale zusammengerieben, wobei unter Anwendung gelinder Wärme alsbald heftige Salzsäureentwicklung eintritt und das Gemisch sich verflüssigt. Wird die Reaction zu heftig, so kann der Fall leicht eintreten, dass die ganze Masse plötzlich verkohlt. Nach Beendigung der Reaction wird die wieder fest gewordene Masse mit Wasser behandelt und das zurückbleibende feste Chlorid aus Aether umkrystallisirt. So erhielt ich es leicht in schönen, glasglänzenden Prismen. Die Eigenschaften des Körpers stimmten im Ganzen mit den Angaben der HH. Glutz und Schrank²⁾ überein. Der Schmelzpunkt liegt bei 64° (weit unter 100° ; Glutz und Schrank).

Mit wässerigem Ammoniak zersetzt das Chlorid sich leicht und bildet einen weissen, gut krystallisirenden Körper, das Nitrobenzolsulfamid, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$, vom Schmelzpunkt 162° .

	Theorie.	Versuch.
C	85.64	85.69
H	2.98	3.42

Durch Einwirkung von Anilin entsteht ein Anilid, das aber nicht analysirt wurde. Zinn und Salzsäure wirken heftig auf das Chlorid ein. Nach Beendigung der Reaction und Entfernung des Zinns aus dem schön krystallisirenden Zinndoppelsalz erhält man beim Eindampfen Krystalle des salzsauren Amidophenylmerkaptans



Dieser Körper ist ebenfalls von den HH. Glutz und Schrank schon kurz beschrieben worden und bleibt nur wenig hinzuzufügen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

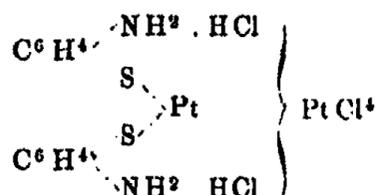
	Theorie.	Versuch.
C^6	72 44.58	44.89
H^8	8 4.95	5.02
S	32 19.82	20.03
N	14 8.66	9.47
Cl	35.5 21.98	21.13

Das salzsaure Salz ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Es krystallisirt aus seinen Lösungsmitteln in war-

¹⁾ Schmidt, Ann. d. Chem. u. Pharm. CXX, 163.

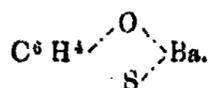
²⁾ Glutz u. Schrank, J. f. prakt. Chem. N. F. Bd. II (1870), S. 223.

zenförmigen, perlmutterglänzenden Krystallaggregaten. Es schmilzt bei 232° und sublimirt bei wenig höherer Temperatur. Es bildet mit Quecksilberchlorid ein aus weissen Krystallen bestehendes Mercaptid. Wenn die alkoholische Lösung mit alkoholischer Platinchloridlösung zusammengebracht wird, so entsteht ein mattgelber, pulverförmiger Niederschlag eines Platindoppelsalzes, das bei der Analyse einen Pt-Gehalt von 45.24 und 45.13 pCt. ergab. Dies stimmt keineswegs zu der Formel $[(C^6H^4 \cdot SH \cdot NH^2) HCl]_2 PtCl_4$, welche 29.80 pCt. verlangt, wohl aber einigermaassen mit dem Körper



dessen Pt-Gehalt sich zu 45.90 pCt. berechnet.

Die Alkalien, selbst die Carbonate derselben, fällen aus dem salzsauren Salz eine ölige Flüssigkeit, die einen auffallenden Geruch nach Champignons zeigt. Die Flüssigkeit siedet sehr hoch; genau konnte der Siedepunkt nicht bestimmt werden. Der öartige basische Körper wurde in Salpetersäure gelöst, womit er ein schön krystallisirendes Salz bildet. In die wässerige Lösung desselben wurde salpetrige Säure eingeleitet. Unter Erwärmung und Entwicklung von Stickgas schied sich alsbald ein orangerother amorpher Körper ab. Genau derselbe Körper entstand, wenn das salzsaure Amidophenylmercaptan mit salpetrigsaurem Silber zersetzt wurde. Dieser Körper kann nun aus keinem Lösungsmittel krystallisirt erhalten werden. Beim Erwärmen zersetzt er sich sehr leicht, wobei nach Schwefelwasserstoff riechende Dämpfe entweichen. Da kein Anhaltspunkt für die Reinheit des Körpers vorhanden war, so konnte die Analyse desselben kein befriedigendes Resultat geben. Der Körper löst sich mit rother Farbe in den Alkalien. Die trocknen rothen Salze zersetzen sich sehr leicht unter Schwarzwerden. Einige Ba-Bestimmungen des orangerothern, in Wasser löslichen Bariumsalzes stimmten am besten mit einer Formel:



Ich habe indess vorläufig das Studium dieses Oxyphenylmercaptans oder Sulfurylphenols aufgegeben, um zu versuchen, ob die Verhältnisse in der Naphtalinreihe sich günstiger gestalten.

Zu dem Ende habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. de Clercq aus Naphtylamin und rauchender Schwefelsäure die Naphtylaminsulfosäure dargestellt, die vor Kurzem von den HHru E. Schmidt und

B. Schaal¹⁾ beschrieben worden ist. Ebenso wie es bei der Sulfanilsäure der Fall ist, so wirkt auch auf die Naphtylaminsäure Phosphor-pentachlorid nicht in glatter Weise ein. Wir mussten daher auf die Nitronaphtalinsulfosäure zurückgreifen. Da uns nur wenige Angaben Laurent's über die Nitronaphtalinsulfosäuren vorlagen, so schien uns ein eingehendes Studium derselben geboten; zunächst war der Vergleich der aus Nitronaphtalin durch Behandlung mit Schwefelsäure erhaltenen Säure mit der aus Naphtalinsulfosäure durch Nitriren gewonnenen durchzuführen. Während wir mit diesen Arbeiten beschäftigt sind, erscheint im letzten Heft der *Bulletin de la Société chimique de Paris* eine Abhandlung des Hrn. Clève²⁾, welche in erschöpfender Weise die Nitronaphtalinsulfosäure und ihre Derivate behandelt. Wir brauchen nun natürlich die Ermittlung der Eigenschaften und Structurverhältnisse dieser Säuren nicht weiter zu erforschen, möchten uns aber vorbehalten — und dass ist der Zweck dieser Zeilen — das Studium des Nitronaphtalinsulfosäurechlorids, welches von der aus Nitronaphtalin und rauchender Schwefelsäure gebildeten Säure gewonnen ist, und dessen Eigenschaften in allen Punkten mit der von Hrn. Clève beschriebenen α -Verbindung übereinstimmen, in der oben angedeuteten Richtung weiter fortzusetzen.

485. Rud. Biedermann: Notiz über Gaultherylen.

(Eingegangen am 21. December.)

Bei Gelegenheit der Verarbeitung eines besonders dunkel gefärbten Gaultheriaöls erhielt ich eine verhältnissmässig nicht unbedeutliche Menge Gaultherylen, wodurch ich veranlasst war, dieses Terpen einer Prüfung zu unterziehen.

Es liegt über das Gaultherylen nur eine kurze Angabe von Hrn. Cahours³⁾ vor, der ihm die Formel $C^{10}H^{16}$ gegeben hat.

Ich trennte das Gaultherylen vom Wasser durch Abheben des leichtern Kohlenwasserstoffs, trocknete es mit Chlorcalcium und unterwarf es der fractionirten Destillation, zuletzt über metallischem Natrium. Während ein beträchtlicher theerartiger Rückstand blieb, zeigte das Destillat bald einen constanten Siedepunkt von 160° . Es ist, in Uebereinstimmung mit der Beschreibung des Hrn. Cahours, ein farbloses, leicht bewegliches Oel von nicht unangenehmem Geruch, der durchaus verschieden von dem des Terpentins ist. Die Analyse ergab

¹⁾ E. Schmidt und Schaal, diese Ber. 1874, 1367.

²⁾ P. T. Clève, Bull. soc. chim. T. XXIV, p. 506.

³⁾ Cahours, Ann. de Chim. et Phys. 3. sér. t. X, 327.

	Theorie.	Versuch.
C ¹⁰	120 88.23	88.15
H ¹⁶	16 11.77	11.86.

Eine Dampfdichtebestimmung wurde nach der Dumas'schen Methode ausgeführt¹⁾ und hatte folgendes Ergebniss:

Temperatur der Luft	20°.5
Barometerstand	749 ^{mm}
Temperatur des Bades beim Zerschmelzen	222° = 219°.2 des Luftthermometers.
Gewicht des Ballons mit Luft	41.2266 Grm.
Gewicht des Ballons mit Gaultherylen-Dampf	41.909 Grm.
Volum des in den Ballon eingedrungenen Quecksilbers	270 CC.
Zurückgebliebene Luft	0

Hieraus berechnet sich das Vol.-Gew. des Gaultherylendampfes, auf Luft bezogen = 4.74; und das Molekulargewicht auf 136.8912, was der Berechnung für C¹⁰ H¹⁶ = 136 hinreichend genau entspricht.

Bei der Oxydation des Gaultherylens mittelst Kaliumbichromats und Schwefelsäure wurde nur eine harzige Masse erhalten.

Salzsäuregas wurde in reichlichem Maasse unter Erwärmung absorbirt. Die Flüssigkeit wurde öfters destillirt und der Siedepunkt stieg zuletzt bis 185°. Das farblose Destillat roch stark kampherartig. Zu weiterer Untersuchung reichte das Material nicht mehr aus.

486. Alexis Brückner: Ueber Dinitroparatoluylsäure aus Paratoluylsäure.

(Eingegangen am 21. December.)

Wird Paratoluylsäure (aus Camphercymol auf bekannte Weise dargestellt) mit Salpeterschwefelsäure (1 Vol. Salpetersäure, 1 Vol. Schwefelsäure) einige Zeit gekocht oder mehrere Stunden bei gelinder Wärme digerirt, so bildet sich nur Dinitroparatoluylsäure. Dieselbe ist in säurehaltigem Wasser ziemlich leicht löslich, so dass beim Eintragen der Salpeterschwefelsäure in Wasser, nur wenn grössere Mengen von Dinitrosäure vorhanden sind, ein Theil sich als gelbweisses Pulver ausscheidet, während ein grosser Theil in Lösung bleibt, aus der er mit Aether leicht extrahirt werden kann. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in siedendem Wasser, aus welchem sie in hellgelben Blättern krystallisirt. Bei sehr langsamen Erkalten der wässrigen Lösungen

¹⁾ Ein Hofmann'scher Apparat war nicht zu meiner Disposition.

erhält man sie auch in feinen Nadeln. Sie sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in haarfeinen Spießsen und schmilzt bei 157—158°, unter Wasser dagegen schon unter 100°

Eine volumetrische Stickstoffbestimmung gab 12.55 pCt. N. Die Formel $C_6H_2(NO_2)_2CH_3ClOH$ verlangt:

Theorie.	Versuch.
12.43	12.55.

Von den Salzen der Säure wurden das Barium-, Calcium-, Silber- und Kaliumsalz dargestellt. Sämmtliche Salze, mit Ausnahme des Silber-salzes, welches wasserfrei ist, zeigen eine röthliche Färbung, welche von der Anwesenheit des Krystallwassers herzurühren scheint, da sowohl die lufttrocknen Salze, wie die wässrigen Lösungen beim Erhitzen dieselbe fast ganz verlieren. Die Salze sind explosiv, so dass nur beim Kaliumsalz die Base durch directes Verbrennen mit Schwefelsäure bestimmt werden konnte.

Das Bariumsalz, durch Kochen der Säure mit Bariumcarbonat erhalten, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in feinen Nadeln, leicht löslich in siedendem, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Es ist nach der Formel $(C_6H_2(NO_2)_2CH_3COO)_2Ba + 2H_2O$ zusammengesetzt, wie die Wasser- und die Bariumbestimmung be- weisen:

Theorie.	Versuch.
2 H ₂ O 5.77 pCt.	5.74 pCt.
Ba 23.34	23.22

(wasserfreies Salz).

Das Calciumsalz $(C_6H_2(NO_2)_2CH_3COO)_2Ca + 2H_2O$, analog dem Bariumsalz dargestellt, krystallisirt aus Wasser in dicken Prismen und ist von allen Salzen am intensivsten roth gefärbt. Die Wasser- und Calciumbestimmung ergab:

Theorie.	Versuch.
2 H ₂ O 6.84 pCt.	6.92 pCt.
Ca 8.16	7.74

(wasserfreies Salz).

Das Silbersalz, aus dem Calciumsalz durch Fällen mit Silbernitrat erhalten, ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich; löslich in kochendem Wasser, krystallisirt es daraus in weissen Aggregaten, die aus sehr kleinen Nadeln bestehen und sich am Licht langsam zersetzen, daher der Silbergehalt etwas zu hoch gefunden wurde.

Theorie	Versuch
Ag 32.43 pCt.	32.77 pCt.

Das Kaliumsalz, aus dem Ba-Salz durch Umsetzung mit der be-rechneten Menge Kaliumsulfat erhalten, ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefel-

säure krystallisirt es in aus Nadeln zusammengesetzten Drusen, seine Zusammensetzung ist $C_6 H_4 (NO_2)_2 CH_3 COOK + 2 H_2 O$

	Theorie.	Versuch.
$2H_2O$	11.99 pCt.	11.77 pCt.
K	14.80	15.36

(wasserfreies Salz).

Noch ist zu bemerken dass beim Umkrystallisiren der durch Aether extrahirten Säure sich in den letzten Mutterlaugen schön ausgebildete Krystalle zeigten, welche sich bei der näheren Untersuchung als Oxalsäure erwiesen, ein Beweis, dass ein Theil der Paratoluylsäure verbrannt war. Die Anwesenheit einer isomeren Säure konnte nirgends beobachtet werden.

Ich gedenke zunächst diese Dinitrosäure in eine Mononitrosäure überzuführen, um diese mit den jetzt schon bekannten zu vergleichen, ferner werde ich die Einwirkung von Brom auf Paratoluylsäure untersuchen, da bis jetzt auf diesem Wege noch keine reine Bromsäure dargestellt worden ist.

Göttingen, Universitätslaboratorium, December 1875.

Correspondenz.

487. A. Kuhlberg, aus St. Petersburg.

(Sitzung der russischen chem. Gesellschaft am 6./18. November 1875.)

Hr. D. Mendelejeff hat im Jahre 1869 (Annal. Chem. Pharm. Suppl. VIII, p. 133) das Gesetz aufgestellt, dass die Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen, die periodischen Functionen der Atomgewichte dieser Elemente sind. Dieses Gesetz lies einige neue Elemente erwarten, schon Hr. Mendelejeff nannte sie Ekaaluminium und Ekasilicium. Die Eigenschaften des Ekaaluminiums lassen sich folgendermaassen vorausbestimmen. Das Atomgew. $El = 68$, Oxyd $El^2 O^3$, Salze $El X^3$ z. B. $El Cl^3$ muss 39 pCt, Metall und 61 pCt. Chlor liefern, es muss flüchtiger als $Zn Cl^2$ sein. $El^2 S^3$ muss mit Schwefelwasserstoff entstehen, und in Schwefelammonium unlöslich sein. Das Metall könnte leicht durch Reduction erhalten werden und das spec. Gew. von 5.9 besitzen etc. Ohne dieses Gesetz war es nicht möglich, die Elemente und ihre Eigenschaften vorauszubestimmen.

Hr. Lecoq de Boisbaudran (C. R. p. 493) hat durch seine verbesserte Methode der Spectralanalyse das Gallium entdeckt. Die Abscheidung desselben, die Eigenschaften, die er beschreibt, lassen ver-

muthen, dass das neue Metall Ekaaluminium ist. Wenn weitere Untersuchungen diese Identität bestätigen, so ist das ein Beweis für die Nützlichkeit des erwähnten Gesetzes.

Hr. D. Mendelejeff berichtet über seine Bestimmungen des Ausdehnungskoefficienten der Luft bei gewöhnlichem Drucke, nach Versuchen, die er in Gemeinschaft mit Hrn. N. Kajaander ausgeführt hat. Ein eiförmiges Gefäss, dessen Inhalt $V = 3772.24$ Grm. Quecksilber entsprach, wurde zuerst mit Wasserdämpfen von 100° und dann mit thauendem Eise umgeben. Dieses Gefäss läuft unten und oben in dünne Capillarröhren aus, die aus der Wanne hervorragen. Das untere Rohr ist mit Krähnen versehen, die das Zu- und Abgiessen des Quecksilbers gestatten. Ausserdem hat dieses Rohr eine Marke, bis zu welcher das Quecksilber herausgelassen wird. Das obere Capillarrohr geht durch einen Kühler und steht in Verbindung mit einem Naphtamanometer. Das andere Ende des Naphtamanometer schliesst sich an einem grossen Glasballon ($13\frac{1}{2}$ Liter) an, der in einer Wanne auf constante Temperatur erhalten wird. Wird das eiförmige Gefäss mit sorgfältig getrockneter Luft angefüllt, so sperrt man es durch die Quecksilberschlüsse ab, und lässt den Apparat etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden stehen, so lange bis nicht die geringste Veränderung im Naphtamanometer bemerkbar ist. Ebenso verfährt man, wenn das eiförmige Gefäss von Eis und Wasser umgeben ist, lässt dann Quecksilber in dasselbe hineinfließen, bis die Elasticität der Luft dieselbe wie früher ist. Aus diesen Versuchen folgt, dass bei einem Druck von $750-770^{\text{mm}}$ der Ausdehnungskoefficient der Luft $\alpha = 0.0036893$ ist. Der mögliche Fehler ist im Durchschnitt ± 0.000005 . $\frac{1}{\alpha} = 271.42$

Hr. A. Buttleroff berichtet für Hrn. N. Zinin über einige Derivate des Lepidens. Das durch Einwirkung von Brom auf in Essigsäure gelöstes Lepiden entstehende Dibromlepiden, verwandelt sich bei Einwirkung oxydirendes Agentien in Dibromoxylepiden. Letzteres krystallisirt in Nadeln, die denen des Dichloroxylepidens sehr ähnlich sind. Sie schmelzen bei 222° . 1 Theil derselben ist in 40 Theile kochender Essigsäure löslich. Beim Ueberhitzen der Substanz bilden sich auch hier, wie bei den Chlorverbindungen, Isomeren, eben dasselbe findet stets bei Einwirkung einer ungenügenden Menge von Aetzkali statt. Diese isomere Verbindung krystallisirt aus Essigsäure in rhombischen Krystallen, 1 Theil derselben ist in 66 Theile kochender Essigsäure und in 1000 Th. kochendem Alkohol löslich, sie schmilzt bei 239° .

Wenn die essigsaure Lösung des Dibromoxylepidens mit Zink behandelt wird, so bilden sich zwei Verbindungen, Dibromlepiden und Hydrodibromoxylepiden, von denen erstere identisch ist mit der durch directe Einwirkung vom Brom auf Lepiden gewonnenen. Das Hydro-

bibromoxylepiden krystallisirt aus kochender Essigsäure in kurzen Nadeln. 1 Th. löst sich in 172 Th. kochender Essigsäure. Hr. Zinin hat Chlor auf in Essigsäure gelöstes Lepiden einwirken lassen, er konnte aber hier nicht Diclilorlepiden erhalten.

Die HH. A. Buttleroff und E. Wagner theilen folgende aus dem Laboratorium der Kasanschen Universität eingelaufenen Arbeiten, mit.

Die HH. N. Grabowsky und L. Sayzeff haben über Brombutylen und Butylglycol aus normalem Butylalkohol gearbeitet. Das erhaltene Brombutylen siedete bei 164–165. Farblose Flüssigkeit von süßlichem Geschmacke, die sich bei der Destillation ein wenig zersetzt. Ausdehnungscoefficient von 1 bis 20° = 0.00082. Das daraus erhaltene Glycol siedet bei 191 bis 192° (747.1^{mm}). Bei der Oxydation mittelst Salpetersäure erhielten die HH. Grabowsky und Sayzeff Glycolsäure und Glyoxylsäure, es bildet sich jedoch entweder nicht, oder nur in sehr geringen Mengen Alphaoxybuttersäure.

Die HH. S. Kanounnikoff und A. Sayzeff berichten über einen Versuch der Darstellung eines secundären Alkohols mit Radicalen von Aethyl und Allyl. Zink, Jodäthyl, Jodallyl und Ameisensäureäther werden der Einwirkung unterworfen. Die aus dieser Reaction entstehende Verbindung erwies sich als Diallylcarbinol.

Hr. M. Sayzeff über Diallylcarbinol aus Jodallyl, Zink und Ameisenäther. Aus dem Jodür des auf diese Weise erhaltenen Carbinols will Hr. Sayzeff mittelst Jodallyl und einem Metall einen Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₆ (Triallylformen) erhalten, und denselben mit den bis hierzu bekannten derselben Formel vergleichen.

HH. E. Wagner und A. Sayzeff. Ueber das Bromamylen und das Amylglycol aus dem Diäthylcarbinol. Die Verfasser stellten aus dem Diäthylcarbinol Bromamylen dar und daraus das Amylenglycol mit dem Siedepunkt 187°.5. Bei der Oxydation der letzteren Verbindung wurde neben anderen Produkten Alphaoxybuttersäure und Ameisensäure erhalten, weshalb für diese beiden Verbindungen folgende Lagerung der Gruppen angenommen werden muss. Für das Amylenglycol CH₃.CH₂.CH(HO)CH(HO)CH₃ und folglich für das entsprechende Amylen CH₃.CH₂.CH.CH.CH₃.

HH. E. Wagner und A. Sayzeff. Ueber die Verwandlung des Diäthylcarbinols in Methylpropylcarbinol. Dieser Uebergang wird hervorgerufen durch Abscheidung des Amylens aus dem Jodanhydrid des Diäthylcarbinols und die darauf folgende Vereinigung des so erhaltenen Amylens mit Jodwasserstoff, wobei man das Jodanhydrid des Methylpropylcarbinols erhält. Die HH. Wagner und Sayzeff vergleichen die Derivate dieser Alkohole, die in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit aufweisen und ebenso verhalten sich die Oxydationsprodukte derselben.

Hr. E. Wagner hat gefunden, dass bei der Reaction von Zinkäthyl auf das Anhydrid der Essigsäure die Bildung des secundären Butylalkohols erfolgt. Dieser Alkohol ist das Methyläthylcarbinol, und wird bei der Reaction eine günstige Ausbeute erhalten. Die Bildung von Aetol konnte hierbei nicht beobachtet werden.

Hr. A. Buttleroff verliest folgende aus dem Laboratorium der Moskauer Universität eingelaufenen Arbeiten.

Hr. A. Lebedeff. Ueber die synthetische Pyroweinsäure Simpsons. Eine sorgfältige Untersuchung der Salze und Derivate dieser Säure ergaben die vollständige Identität derselben mit der durch Destillation der Weinsäure erhaltenen Pyroweinsäure.

Hr. W. Markownikoff. Ueber das Vorkommen von Aceton im Harn eines Diabetikers. Hr. Markownikoff kann sich nicht entscheiden, ob das von ihm aufgefundene Aceton aus den Elementen des Organismus entstanden ist, oder sich aus dem, dem Kranken verabfolgten Glycerin gebildet habe. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung werden angemeldet.

Hr. W. Markownikoff. Ueber die Gesetze der Bildung gesättigter Verbindungen aus den ungesättigten organischen Molekülen. Hr. W. Markownikoff untersucht von Neuem die Bildung des Propylenchlorhydrates durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Propylen. Bei der Oxydation der erhaltenen Verbindung erhielt Hr. Markownikoff entsprechend den früheren Untersuchungen Monochloraceton. Diese Arbeit wurde wieder aufgenommen, da Hascey bei der Oxydation des Propylenchlorhydrates Chlorpropionsäure erhielt.

Hr. A. Popoff hat eine Abhandlung über die Oxydation des Isopropylhexylketons eingesandt. Dieses Keton wurde von H. A. Fuchs im Warschauer Laboratorium durch Destillation eines Gemenges der Kalksalze der Isobuttersäure und Oenanthylsäure dargestellt. Man wendet bei dieser Reaction einen Ueberschuss des ersteren Salzes an. Dieses Keton $C_{10}H_{20}O$ ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, aromatischen Geruche, die zwischen 200 und 210° siedet. Bei der Oxydation derselben erhält man Oenanthylsäure, Essigsäure, Aceton und Kohlensäure.

Hr. A. Buttleroff berichtet über die Verwandlung einiger Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe in die ihnen entsprechenden Alkohole. Indem Hr. Buttleroff sich auf die Beobachtung stützte, dass das Heptylen aus dem Pentamethyläthyl bei andauernder Berührung mit Wasser, Alkohol und Salpetersäure in das Hydrat des Pentamethyläthyls übergeht, versuchte er die Wirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das flüssige Isobutylen. Findet diese Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur statt, so bildet sich Trimethylcarbinol, wird dagegen das Gemenge in zugeschmolzenen Röhren erwärmt, so entsteht Diisobutylen.

Hr. A. Buttleroff hat den Milchsaft der Pflanze *Cynactum acutum* untersucht. Diese Pflanze wächst an den Ufern des Amu-Daria und wird von den dortigen Bewohnern als ein für die Kamele giftiges Nahrungsmittel gehalten. Die Untersuchung konnte jedoch keine giftigen Bestandtheile nachweisen. Der Saft enthält in seinem wässrigen Theile Chlorkalium, aus der harzigen Masse wurde ein krystallinischer Körper erhalten, welcher annähernd der Formel $C_{15}H_{24}O$ entsprach.

Die Hll. F. Beilstein und A. Kurbatow machen folgende Angaben. Bei der Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von Acetamid in krystallisirter Essigsäure bildet sich $C_6H_3Cl_2$ ($C_2H_3O.HN$) und $C_6H_2Cl_3$ ($C_2H_3.OHN$). Die erste Verbindung schmilzt bei 143° , die zweite bei 204° . Die Trichlorverbindung bildet sich auch durch Einwirkung von Chloracetyl auf Trichloranilin (Schmelzsp. $77^\circ.5$, Siedep. $260''$). Trichloranilin giebt bei der Einwirkung von salpetriger Säure und Alkohol $C_6H_3Cl_3$, dessen Schmelzpunkt bei $63^\circ.5$ und dessen Siedepunkt bei $208^\circ.5$ liegt.

Hr. P. Latschinoff berichtet für Hrn. M. Kutscheroff, dass man bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat auf Bromvinyl (C_2H_3Br Siedep. $160-170''$) Essigäther und Acetylen erhält. In derselben Weise reagirt trocknes Silberacetat bei 150° .

Hr. N. Menschutkin berichtet für Hrn. C. Kern, dass man bei der Einwirkung von Rhodankalium auf Chlorgoldchloridnatrium einen orangefarbenen Niederschlag erhält, der sich bei geringem Erwärmen ausscheidet. Dies ist eine sehr empfindliche Reaction auf Gold. Ferner hat Hr. Kern gefunden, dass Jodkalium bei Gegenwart von Rhodankalium in den Lösungen der Palladiumsalze keinen Niederschlag von Palladiumjodid hervorbringt.

Hr. N. Lubawin hat gefunden, dass die Zersetzung und Veränderung des Aldehydammoniaks, die nach einiger Zeit erfolgt, durch die Kohlensäure der Luft bewirkt wird. Diese Säure verdrängt einen Theil des Aldehydes, der aus dem übrigen Aldehydammoniak in Reaction tritt und wahrscheinlich Oxaldin bildet. Wenn Triméthylamin auf Aldehyd in wasserfreiem Aether einwirkt, so scheidet sich Wasser ab und es bilden sich Condensationsprodukte des Aldehydes.

Petersburg, den 20. November 1875.

488. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

(Bd. 179, Heft 1 und 2.)

Jackson, C. Loring. Ueber einige Methyl- und Benzylselenverbindungen. S. 1.
Pinner, A. Ueber die Produkte der Einwirkung von Chlor und Brom auf den Aldehyd der Aethylreihe. S. 21.

- Pinner, A., und Bischoff, C. Ueber die Produkte der Einwirkung von Blausäure auf Chloral und Crotonchloral. S. 74.
 Zotta, Victor von. Beitrag zur Kenntniss des Dimethylharnstoffs. S. 101.
 Remsen, Ira. Ueber isomere Sulfosalicylsäuren. S. 107.
 Claus, Ad. Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg im Breisgau:
 VII. Ueber die Zersetzungen, welche das Schwefelcyanammonium beim Erhitzen auf höhere Temperatur erleidet. S. 112.
 VIII. Zur Geschichte des Melamins. S. 120.
 IX. Beiträge zur Kenntniss des Sulfoharnstoffs. S. 128.
 X. Chlor- und Bromsulfoharnstoff. S. 135.
 XI. Bromäthylsulfoharnstoff. S. 145.
 XII. Ueber die Thioprussiansäuren. S. 148.
 Ladenburg, A. Ueber die Constitution des Mesitylens. S. 168.
 Graebe, C. Ueber Diphenylendisulfid. S. 178.
 Graebe, C., und Caro, H. Ueber Rosolsäure. S. 184.
 Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium des Professors Fleischer zu Klausenburg:
 1. Fleischer, A. Ueber Dithiocyansäure. S. 204.
 2. Derselbe. Ueber einige Doppelsalze des Rhodanammoniums. S. 225.
 Stenhouse, J., und Groves, Charles E. Einwirkung von Chlor auf Pyrogallol. S. 235.
 Anhang: Levis, W. J. Krystallographische Eigenschaften des Mairogallols. S. 224.
 Walters, W. Bemerkung über die Abhandlung von F. Kopfer:
 „Die Einwirkung der Mineralsäuren auf den Chlorkalk.“ S. 246.
 Habermann, J. Zur Kenntniss der Glutaminsäure. S. 248.

II. Journal für praktische Chemie.

(Bd. XII, No. 5, 6, 7, 8, 9.)

- Bührich, Heinrich. Darstellung, Atomgewicht und analytische Bestimmung des didymfreien Cers. S. 209.
 Lindenberg, Heinrich, Dr. Ueber Methylamidopropionsäure und die Bildung von Homokreatin. S. 244.
 Endemann, Hermann, Dr. Paracressylsäure, Carbonsäure und Salicylsäure als Desinfectionsmittel. S. 260.
 Ostwald, W. Ueber die chemische Massenwirkung des Wassers. S. 264.
 Thomsen, Julius. Thermochemische Untersuchungen. — XX. Ueber Kupfer und Silber. S. 271.
 Nilson, L. F., Dr. Ueber die Sulfure des Arsens und deren Verbindungen. (Fortsetzung folgt.) S. 295.
 Neubauer, C. Ueber die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure. (Dritte Abhandlung.) S. 331.
 Laspeyres, H. Ueber die quantitative Bestimmung des Wassers. S. 347.
 Morawski, Theodor. Ueber die Einwirkung von Chlor auf citraconsaures Natrium. S. 369.
 Derselbe. Mesaconsaures Natrium und Chlor. S. 392.
 Fresenius, R. Analyse des Grindbrunnens bei Frankfurt am Main. S. 400.

III. Monatsbericht der Königl. Preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

(Juni 1875.)

- Rammelsberg. Beiträge zur Kenntniss des Tellurs. S. 379.
 Zoeller & Grete. Ueber eine neue Methode, zum Zweck der Tödtung der Phylloxera den Boden mit Schwefelkohlenstoff zu imprägniren. S. 387.

IV. Dingler's polytechnisches Journal.

(Bd. 218, Heft 4, 6, 5.)

- Lunge, G. Ueber Sulfatöfen mit Gasheizung. S. 808.
 Wittenström, C. Regenerativ-Schweißöfen. S. 808.
 Gadd, W. Ueber die Verwendung von Mineralölen zur Erzeugung von Dampf. S. 810.
 Rothe, H. Ueber ein neues Verfahren zur Reinigung des Holzessigs behufs seiner Anwendung für Gewerbe und Küchegebrauch. S. 817.
 Wagner, R. Beseitigung des Arsens aus der Schwefelsäure. S. 821.
 Bode, F. Ueber die Bildung von wasserfreier Schwefelsäure bei Verbrennung von Schwefelkies nach Scheurer-Kestner u. A. S. 822.
 Wasserstaub für Wasserdampf in Bleikammern. M. A. S. 828.
 Wagner, R. Ueber die Verwendbarkeit des Broms in der Hydrometallurgie, der Probirkunst und der ehem. Technologie. (Fortsetzung.) S. 829.
 Kent, W. Ueber die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der Hohofengase und Hohofenschlacken. S. 832.
 Weinzierl, J. Ueber abnorme Salzgehalte in Zuckerrüben. S. 837.
 Hanamann. Die Surrogatbrauerei. S. 845.
 Lauth, Ch. Das Färben der Wolle mit Methylgrün. S. 854.
 Eitner, W. Schwefelnatrium in der Gerberei. S. 855.
 Wagner. Japanischer Lack. S. 861.
 Buhe. Ueber Fortschritte der Gasreinigung. S. 867.
 Steinmann, F. Die Gasfeuerung bei Heizung der Retortenhöfen zur Herstellung von Leuchtgas (System Müller und Eichelbrenner). S. 406.
 Grüneberg, H. Ueber die Gewinnung von Chlorkalium aus dem Stassfurter Abraumsalz mittelst mechanischer Aufbereitung. S. 411.
 Lunge, G. Das Hargreaves'sche Verfahren der Sulfatfabrikation. S. 416.
 Hackney, W. Die Vercoaking von Anthracit in Süd-Wales. S. 480.
 Thieblement. Ueber die Erzeugung von Stabeisen und Stahl aus phosphorhaltigem Roheisen. S. 438.
 Eitner, W. Schwefelnatrium in der Gerberei. (Fortsetzung.) S. 437.
 Thierry Mieg's Verbesserung der Oxydiräume. S. 443.
 Svoboda, A. Ein neuer Vormaischapparat. S. 445.
 Kroupa und Kohlrusch. Kohlensäure-Bestimmungs-Büräten für Sauerstoffgase. S. 446.
 Roretz, A. v. Die Kampferbereitung in Japan. S. 450.
 Wagner, Dr. Japanischer Lack. (Schluss.) S. 452.

V. Neues Repertorium für Pharmacie.

(Bd. XXIV, Heft 10.)

- Buchner. Ueber die Beziehungen der Chemie zur Rechtspflege. S. 577.
 Batka. Ueber Tacamahac- und Anisemharze. S. 598.
 Martins, Karl. Ueber eine besondere Ausscheidung des arabischen Gummi an Acacia Verek am Senegal. S. 607.
 Frickhinger, H. Wennsberg-Lava aus dem Ries. S. 618.

VI. Comptes rendus

(No. 20, 21, 22, 23.)

- Sainte-Claire Deville, H. et Debray, H. De la densité du platine et de l'iridium purs, et de leurs alliages. p. 839.
 Berthelot. Recherches sur la constitution des sels et des acides dissous. S. 844.
 Becquerel. Mémoire sur la mesure des affinités entre les liquides des corps organisés, au moyen des forces électromotrices. p. 849.
 Daubrée. Exemples de formation contemporaine de la pyrite de fer, dans des sources thermales et dans l'eau de mer. p. 854.
 Friedel et Guérin. Sur quelques combinaisons du titane. p. 889.

- Scheurer-Kestner, A. Dissolution du platine dans l'acide sulfurique, pendant l'opération industrielle de la concentration. p. 892.
- Tanret, Ch. Sur la présence d'un nouvel alcaloïde, l'ergotinine, dans le seigle ergoté. p. 896.
- Glénard, Fr. Sur le rôle de l'acide carbonique dans le phénomène de la coagulation spontanée du sang. p. 897.
- Gautier, Arm. Réponse à la dernière Note de MM. Mathieu et Urbain, relative au rôle que jouerait l'acide carbonique dans la coagulation du sang. p. 899.
- Berthelot et Louguinine. Recherches thermiques sur l'acide citrique. p. 909.
- Duchartre, P. Remarques sur l'interprétation de deux tableaux d'analyses chimiques. p. 916.
- Goppelsroeder. Sur l'électrolyse des corps de la série aromatique. p. 944.
- Truchot, P. Sur la fixation de l'azote atmosphérique dans les sols. p. 945.
- Monier, E. Eau de la Vanne et eaux distillées. Essai du sel de saumure. p. 947.
- Rejon adresse une Note concernant l'emploi de l'ammoniaque liquide pour combattre les incendies. p. 956.
- Le Bel, J.-A. Sur une réaction des homologues de l'éthylène, qui peut expliquer leur absence dans les pétroles naturels. p. 967.
- Mendeleef, D. Remarques à propos de la découverte du gallium. p. 969.
- Bondonneau, L. De la saccharification des matières amylacées. p. 972.
- Violette, Ch. Sur l'effeuillage de la betterave. Réponse à une Note de M. Cl. Bernard. p. 974.
- Smith, J. Lawrence. Trôlité; sa vraie place minéralogique et chimique. p. 976.
- Friedel, C. Sur certaines altérations des agates et des silex. p. 979.
- Champion, L. et Pellet, H. Note sur les composés explosifs; influence de l'amorce sur le coton-poudre comprimé. p. 982.
- Chevreul. Examen d'un bois dit pétrifié par du sous-carbonate de chaux, trouvé à Bourbonne-les-Bains, dans un puisard romain, et remis par M. Daubrée. p. 1006.
- Daubrée. Minéralisation subie par des débris organiques, végétaux et animaux, dans l'eau thermale de Bourbonne-les-Bains. p. 1008.
- Berthelot et Louguinine. Recherches thermiques sur l'acide phosphorique. p. 1011.
- Smith, Lawrence. Sulfhydrocarbure cristallisé, venant de l'intérieur d'une masse de fer météorique. p. 1055.
- Duchartre, P. Quelques réflexions à propos de la formation du sucre dans la Betterave. p. 1065.
- Boussingault. Observations, à propos de la Communication précédente, sur la production du sucre par les Agaves. p. 1070.
- Pasteur. Observations, à ce même propos, sur l'origine du sucre dans les plantes. p. 1071.
- Berthelot. Observations sur le même sujet. p. 1072.
- Berthelot et Louguinine. Sur la constitution des phosphates. p. 1072.
- Pierre, Is. Sur la matière colorante des fruits du Mahonia et les caractères du vin que peuvent donner ces fruits, par fermentation, p. 1086.
- Lecoq de Boisbaudran. Sur quelques propriétés du gallium. p. 1100.
- Girard, Aimé. Note sur un dérivé par hydratation de la cellulose. p. 1105.
- Schutzenberger, P. Recherches sur la constitution des matières albuminoïdes. p. 1108.
- Lechartier, G. et Bellamy, F. De la fermentation des fruits. p. 1127.
- Sacc. De la panification aux États-Unis et des propriétés du houblon comme ferment. p. 1130.
- Corenwinder, B. De l'influence de l'effeuillage des Betteraves sur le rendement et sur la production du sucre. p. 1142.

VII. Bulletin de la société chimique de Paris.
(T. XXIV, No. 11.)

- Mathieu et Urbain. Réponse aux objections de M. A. Gautier relatives au rôle de l'acide carbonique dans la coagulation spontanée du sang. p. 488.
Rilliet, A. A. et Ador, E. Sur la constitution de la benzine. p. 485.
Sestini, Fauste. Sur l'extraction du soufre. p. 490.
Sestini, F. et Torre, J. Del. Les moisissures qui naissent et se développent sur les matières organiques s'assimilent-elles l'azote de l'air atmosphérique. p. 494.
Hardy, E. Sur le jaborandi, polycarpus pinnatus. p. 497.
Scheurer-Kestner, A. Dissolution du platine par l'acide sulfurique dans l'opération industrielle de la concentration. p. 501.
Cleve, P. T. Sur les acides nitronaphtylsulfureux et sur leurs dérivés. p. 506.
Lescœur, H. Sur le bisulfate de lithine. p. 516.
Lescœur, H. Sur le biacétate de thallium. p. 516.
Lescœur, H. Sur le biacétate de lithine. p. 517.
Glénard, F. Sur le rôle de l'acide carbonique dans le phénomène de la coagulation. p. 517.
Petit, A. Note sur la transformation de l'amidon par l'action de la diastase. et production d'une nouvelle matière sucrée. p. 519.
Delavaud, C. Formule alcoométrique nouvelle. p. 520.
Correspondance de Saint-Petersbourg du 10 novembre. Séance de la Société chimique du 11, 18 septembre. p. 522.

VIII. Journal of the Chemical Society.
(November.)

- Hofmann, A. W. The Faraday Lecture: The Life-work of Liebig in Experimental and Philosophic Chemistry; with Allusions to his Influence on the Development of the Collateral Sciences, and of the Useful Arts. p. 1065.
Mallet, I. W. On Achrematite, a new Molybdo-arsenate of Lead, from Mexico. p. 1141.
Lewis, W. I. Note on the Crystallography of Leucaurin. p. 1147.

IX. Gazzetta chimica italiana.
(Anno V, Fasc. VII e VIII.)

- Paternò, E. La Chimica al XII Congresso degli Scienziati italiani. p. 849.
Cannizzaro, S. Discorso di apertura della Classe III del XII Congresso degli Scienziati. p. 854.
Cossa, A. Sulla composizione di alcuni minerali e rocce di Italia. p. 872.
Paternò, E. e Fileti, M. Nuovo modo di formazione del fenol benzilato. p. 881.
Paternò, E. e Fileti, M. Sopra i due isomeri acidi amidocuminici. p. 888.
Paternò, E. e Fileti, M. Azione della luce sull'acido nitrocuminico. p. 885.
Paternò, E. e Spica, P. Sopra i derivati benzilici dell'urea e della solfurea. p. 888.
Fileti, M. Sul cianuro d'acetile. p. 891.
Spica, P. Sull'amide paratoluica. p. 892.
Spica, P. Azione del cloruro di cianogeno gussoso e del solido sull'alcool cuminico. p. 894.
Selmi, F. Nuovo reattivo per la morfina. p. 896.
Selmi, F. Prime notizie sopra un alcaloide che si riscontra nel cervello, nel fegato e nei capi verdi del rosolaccio o papavero dei campi. p. 898.
Christomanos, A. Sopra un nuovo metodo di preparare il difenile. p. 402.
Bellucci, G. Sulla presenza del biossido d'idrogeno nel succo delle piante. p. 405.
Mercadante, M. Sulla presuppuesta trasformazione della cellulosa in gomma nei vegetali. p. 408.
Missaghi, G. Sul reattivo Bareswill per dosare il glucosio. p. 413.

- Missaghi, G. Utile disposizione di un filtro per la separazione di sostanze cristalline imprigionate in grande quantità di materia estrattiva. p. 416.
- Missaghi, G. Resistenza del potere germinativo in semi bagnati con acqua e tumidi, mantenuti in atmosfera di anidride carbonica costantemente satura di umidità. p. 418.
- Missaghi, G. Sulla emissione dell'idrogeno nella vegetazione della muffa. p. 419.
- Missaghi, G. Autoconfezione dell'uva nello spirito; conseguenza del modo di vivere delle cellule fuori il contatto dell'aria. p. 421.
- Pallagri, G. Alcuni processi di purificazione dell'ioduro di potassio dal iodato. p. 423.
- Pesci, L. Preparazione del bicarbonato di potassio puro. p. 422.
- Amato, D. Sopra alcune reazioni del clorale. p. 427.
- Schiff, R. Intorno al nitrosotimolo ed alcuni suoi derivati. p. 431.
- De Negri, A. e G. Dell'indigotina negli animali ovvero della porpora degli antichi. p. 437.
- De Negri, A. e G. Nuovo metodo spettroscopico per scoprire nei miscugli gassosi e nelle acque le più piccole quantità d'un idrocarburo gassoso od almeno molto volatile. p. 438.
- Glannetti, G. e Volta, A. Sulla produzione dell'ozono a mezzo della scariche elettroforiche. p. 439.
- Pollacci, E. Della reazione per cui solfo uccide l'oidio delle vite e sulla emissione d'idrogeno libero dalle piante. p. 451.

X. Maandblad voor Natuurwetenschappen.

(6. Jrg. No. 8.)

- Hoff, J. H. van't. Isomerie en atoomligging (Antwoord op den openbaren Brief von Dr. C. H. D. Buys Ballot.)
- Rensse, J. J. von. Oever de afscheiding von carbozol uit gezuiverd anthracen.
- Gratama, W. D. Over de veranderingen in de samenstelling der welwateren von Groningen.

Preis-Aufgaben.

Der Verein für Gewerbfließ (Berlin) hat in seiner Sitzung vom 1. November 1875 folgende Preise für Aufgaben, welche von der chemischen Abtheilung gestellt wurden, ausgesetzt:

1) Die silberne Denkmünze oder deren Werth und ausserdem fünfzehnhundert Mark für eine eingehende Untersuchung des nach verschiedenen Methoden gewonnenen Anilinschwarz, welche sowohl die Bildungsweise als die chemische Natur dieser Substanz erklärt.

2) Die silberne Denkmünze oder deren Werth und ausserdem achthundert Mark für eine sorgfältige Untersuchung der beim Härten des Glases stattfindenden physikalischen und chemischen Veränderungen, durch welche gleichzeitig festgestellt wird, welche Glassorte für die Hartglasfabrikation die geeignetste ist.

General-Versammlung vom 21. December.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Begrüßung der Anwesenden bemerkt der Präsident, dass er der Versammlung kaum irgend welche andere Aufgabe als die der Wahl des Vorstandes zu bezeichnen habe. Es sei dieser Mangel an anderweitigen geschäftlichen Vorlagen vielleicht gerade ein Beweis des gedeihlichen Fortschritts der Gesellschaft. In der That werde derselbe auch in willkommener Weise durch die statistischen Notizen bekundet, welche ihm von den HH. Secretären eingehändigt worden seien.

Zahl der Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft:

	December 18. 1873.	December 19. 1874.	December 21. 1875.
Ehrenmitglieder	4	18	12
Auswärtige Mitglieder	862	1011	1190
Einheimische Mitglieder	153	153	171
	1019	1177	1373.

Die Zahl der Mitglieder der Gesellschaft sei also im Laufe des Jahres 1875 um 196 gewachsen; die durchschnittliche Jahreszunahme sei bisher 168 gewesen. Diese Zahl sei daher ganz wesentlich überschritten worden.

Es seien bei der Gesellschaft eingelaufen:

	1873.	1874.	1875.
Mittheilungen von	420	516	488
Seitenzahl	1566	1802	1713.

Von den im Jahre 1875 eingelaufenen Mittheilungen seien gewesen:

Abhandlungen	419
Correspondenzen aus England	} . . . 46
- - Frankreich	
- - Italien	
- - Russland	
- - Schweden	
- - Schweiz	
Patentberichte	4
Titelübersichten	19
	488.

Den Stand der Bibliothek betreffend seien ihm folgende Angaben von Seiten des Hrn. Bibliothekars zugegangen:

„Die Gesellschaft steht mit 38 gelehrten Gesellschaften oder Redactionen wissenschaftlicher Zeitschriften im Austauschverhältnis der

betreffenden Publicationen. Ausserdem erhält sie regelmässig zugesendet:

Polytechnisches Notizblatt (vom Herausgeber Hrn. Böttger),
Naturforscher
Repertorium der Naturwissen- } von der Dümmler'schen
schaften } Verlagsbuchhandlung.

Die Zeitschriften: „Dingler's Polytechnisches Journal“ und „Comptes rendus“ empfängt die Gesellschaft durch directe Zusendung gegen Bezahlung.

Ferner ist die Bibliothek im verflossenen Jahre bereichert worden:

um 26 Lehrbücher und grössere Werke
und 90 kleinere Schriften, Monographien u. dergl.,
welche in der Mehrzahl Geschenke von Seiten der Autoren sind.

Ein vollständiger Catalog der Bibliothek wird mit dem nächsten Hefte erscheinen.“

Der Vorsitzende berichtet alsdann über den Stand der Sammlung für das Liebig-Denkmal.

Man dürfe nicht erwarten, dass im Laufe des Jahres 1875 Beiträge von ähnlicher Höhe zu verzeichnen seien, wie in den beiden vorhergehenden Jahren. Immerhin aber hätten sich die Mittel noch erfreulich vermehrt. Am 19. December 1874 seien bei dem Bankhause Robert Warschauer 69 735 Rm. eingezahlt gewesen; er habe aber damals ausserdem eine Sammlung von Hrn. Kekulé in Bonn im Betrage von 6717 Rm. und von den HH. von Hohenbruck und von Schroetter in Wien im Betrage von 3556 Rm. als demnächst zahlbar in nahe Aussicht stellen können. Diese beiden Summen seien in der That auch schon im Januar eingegangen. Es seien ferner dem Comité namhafte Beitragssammlungen aus Russland von Hrn. W. v. Schneider, aus England von Hrn. Edmund Muspratt, aus Schottland von Hrn. Alexander Crum und endlich aus Oesterreich von Hrn. von Hohenbruck behändigt worden, über welche durch ein Circular (No. III) im Einzelnen quittirt werden würde. Durch diese Zahlungen sei die Summe von 69 735 Rm., über welche am 19. December 1874 berichtet werden konnte, heute auf 94 881 Rm. 52 Pf. angewachsen, von welcher Summe 90 900 Rm. in ostpreussischen $4\frac{1}{2}$ procentigen Pfandbriefen angelegt seien. Nach der letzten allerdings schon vor längerer Zeit von München eingelaufenen Benachrichtigung sei an den dortigen Sammelstellen die Summe von 31 688.88 Rm. eingegangen. Es seien also gegenwärtig im Ganzen $94881.23 + 31688.88 = 126570.11$ Rm. für das Liebig-Denkmal verfügbar. Dies sei eine Summe, für welche sich schon ein würdiges Monument werde errichten lassen, allein es sei wohl kaum zu bezweifeln, dass der von dem Comité ursprünglich in Aussicht

genommene Betrag von 150 000 Rm. im Laufe des Jahres 1876 noch erreicht werden werde. Einige Hilfsomite's hätten bis jetzt keine Rechnung gestellt. So seien bis jetzt Seitens des Holländischen Comité's keinerlei Mittheilungen über die von demselben veranstalteten Sammlungen an den Vorstand der chemischen Gesellschaft gelangt. Auch von Amerika fehlten bis jetzt genauere Nachrichten; von dort seien sicherlich noch sehr namhafte Beiträge zu erwarten. Gewiss sei, dass sich die hervorragendsten Chemiker Amerikas schon im Jahre 1873 bei einer, gelegentlich der 100jährigen Geburtstagsfeier des Sauerstoffs zu Northumberland am Susquehannah, wo Priestley begraben liege, stattgehabten Versammlung, zu einem Comité für das Liebig-Denkmal geeinigt hätten. Er hoffe demnächst des Näheren über die Erfolge dieses Comité's berichten zu können. Wie sich dieselben aber auch gestalten würden, es sei kein Grund vorhanden, die einleitenden Schritte zur Ausführung des Denkmals länger zu verzögern. Er werde nicht ermangeln der Chemischen Gesellschaft über den weiteren Verlauf der Angelegenheit von Zeit zu Zeit Bericht zu erstatten.

Im Anschluss an seine Mittheilungen über den Stand der Sammlungen für das Liebig-Denkmal bemerkt der Vorsitzende dass die schöne Hanfstängl'sche Photographie Liebig's, deren er bereits in der letztjährigen Generalversammlung gedacht habe, nunmehr von Hrn. Carl Günther vervielfältigt worden sei und diesem Hefte beiliege.

Noch habe er, fährt der Vorsitzende fort, trauernd der zahlreichen und schweren Verluste zu gedenken, welche die Gesellschaft im Laufe des Jahres erlitten habe. Soweit dem Vorstande Kenntniss geworden, seien dem Vereine durch den Tod entrissen worden:

aus der Reihe der Ehrenmitglieder:

Anton Schrötter, R. v. Kristelli, k. k. Münzmeister in Wien, gest. 15. März;

aus der Reihe der Mitglieder:

Dr. L. Carius, Professor an der Universität Marburg, gest. 24. April;

Dr. M. Deichsel, Betriebsdirector der Dortmunder Hütte in Dortmund, gest. im Februar;

Dr. J. Gessert, Fabrikbesitzer in Elberfeld, gest. im März;

Th. Goldschmidt, Fabrikbesitzer in Berlin, gest. 4. Jan.

Dr. H. Hlasiwetz, Professor am k. k. Polytechnicum in Wien, gest. 8. October;

Dr. Emil Kopp, Professor am eidgenössischen Polytechnicum in Zürich, gest. 30. November;

M. May, in Leipzig;
 Dr. H. Ritter, Professor in Hiogo, Japan;
 Dr. Friedrich Rittershausen, Apotheker in Herborn,
 Nassau, gest. 13. Mai;
 Ad. Rogler in Nürnberg;
 Moritz Sachs in München;
 J. Thein in Prag.

Bis jetzt seien dem Vorstande biographische Notizen über die Geschiedenen nur spärlich zugegangen; er freue sich indessen bereits auf die schöne, von Hrn. A. Lieben geschriebene Lebensskizze unseres Ehrenmitgliedes A. v. Schrötter hinweisen zu können, welche die nächste Nummer der „Berichte“ bringen werde. Das beigelegte Portrait Schrötter's sei von der Wiener Schwestergesellschaft für die „Berichte“ gestiftet worden, wofür derselben der beste Dank des Vereins gebühre. Er zweifle nicht daran, dass es dem Vorstand bald möglich sein werde, Nekrologe auch der übrigen Verstorbenen zu bringen.

Hr. Ladenburg aus Kiel erklärt sich alsbald bereit, den Nekrolog von L. Carius zu übernehmen.

Indem er Hrn. Ladenburg für seine Bereitwilligkeit dankt, bemerkt der Vorsitzende, dass er sich zu der Hoffnung, es werde auch den Uebrigen von befreundeter Hand ein Nachruf gewidmet werden, um so mehr berechtigt fühle, als es dem Vorstande gleichfalls erst vor Kurzem gelungen ist Notizen über die im vorhergehenden Jahre Verstorbenen zu erlangen. So enthalte das vorliegende Heft der diesjährigen Berichte einen ausführlichen Nekrolog Friedrich Rochleders. Die Mitglieder der Gesellschaft würden diese warme Lebensskizze nicht ohne tiefe Bewegung lesen, wenn sie sich erinnern, dass die Hand, welche in so sprechenden Zügen das Bild des Freundes gezeichnet habe, nur wenige Monde später, auch schon erstarrt sei. Auch werde die Versammlung mit besonderem Interesse erfahren, dass wir das die Biographie Rochleders begleitende Portrait gleichfalls der chemischen Gesellschaft in Wien verdanken, und er wolle gleich hinzufügen, dass wie er aus Mittheilungen der Vorsitzenden, der HH. Tschermak und Bauer erfahren, der Wiener Verein auch bereits die Mittel zur Beschaffung einer Photographie Hlasiwetz's votirt habe. Dieselbe werde mit dem Nekrologe desselben, dem nächsten Jahrgang der „Berichte“ einverleibt werden.

Noch wolle er bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt lassen, dass der Vorstand nach immer Mittheilungen über Manchen der in früheren Jahren Heimgegangenen schmerzlich vermisse. Er erinnere zumal an die Nekrologe Jos. Redtenbacher's und Theoph. Engelbach's. Es sei nicht zu spät das Versäumte nachzuholen, und er halte sich um so mehr für verpflichtet, an die Freunde derselben

zu appelliren, als eine frühere Ansprache in ähnlichem Sinne bereits ihre Früchte getragen habe. Das vorliegende Heft der Berichte bringe auch einen Nekrolog Weltzien's, und der Verf. desselben, Hr. Birnbaum in Karlsruhe, bemerke in einer Zuschrift an den Vorstand, dass er sich gerade durch die gedachte Ansprache veranlasst gefühlt habe, seinem verstorbenen Freunde, einen Nachruf zu widmen. Hoffentlich werde dies edle Beispiel nicht ohne Nachfolge bleiben.

Endlich — fährt der Vorsitzende fort, werde die Versammlung einige Bemerkungen über die Arbeiten der zur Revision der Statuten ernannten Commission erwarten. Diese Angelegenheit betreffend dürfe er sich aber kurz fassen, da er in einer demnächst auf Sonnabend 26. Februar 1876 *ad hoc* zu berufenden Generalversammlung des Eingehenden über diesen Gegenstand zu berichten haben werde. Für heute wolle er nur bemerken, dass die Hoffnung, welche er in der Generalversammlung des letzten Jahres ausgesprochen habe, es möge gelingen, einen von sämmtlichen Mitgliedern der Commission gebilligten Statutenentwurf einzubringen, nahezu in Erfüllung gegangen sei, denn es hätten sich von den neun noch lebenden Mitgliedern der Commission sieben geeinigt. Ein achttes Mitglied habe dem Entwurf im grossen Ganzen ebenfalls zugestimmt, indessen einige Amendements gestellt, die theilweise gewiss auch die Billigung der Majorität gefunden hätten, wenn die Möglichkeit noch vorhanden gewesen wäre, sie allen rechtzeitig zu unterbreiten. Von einem neunten Mitgliede der Commission seien etwas tiefer in den Statutenentwurf einschneidende Vorschläge gemacht worden. Der von der Majorität vereinbarte Entwurf, sowie Amendements nebst Vorschlägen, würden in dem ersten Heft des Jahrgangs 1876 den Mitgliedern der Gesellschaft mitgetheilt werden, so dass der Gegenstand in der für den Februar einzuberufenden Generalversammlung zur Discussion kommen könne.

Die Versammlung geht nunmehr zu dem Wahlgeschäft über, indem sie zunächst durch Acclamation die Herren W. Cohn, H. Kunheim und S. Marasse zu einer Commission behufs Revision der Bücher ernennt. Noch im Laufe der Sitzung erledigten dieselben ihre Aufgabe und Hr. Cohn erstattet in ihrem Namen einen Bericht ab, in welchem dem Schatzmeister Décharge ertheilt und lebhafter Dank für seine vortheilhafte und gewissenhafte Geschäftsführung ausgesprochen wird. Trotz der ungünstigen Verhältnisse des Geldmarktes habe, so theilt Hr. Cohn mit, das Vermögen der Gesellschaft nur eine höchst unbedeutende Einbusse erlitten und ihr Vermögensstand und Kassenabschluss (siehe umstehend) seien nur erfreulicher Natur. Die Versammlung schliesst sich durch Acclamation dem Danke an den Schatzmeister an.

Zu Scrutatoren behufs Vornahme der Vorstandswahlen werden die HH. Salkowsky, Schad, Tiemann und Philipp ernannt.

1695

Die Wahl erfolgt in fünf Gängen und liefert folgendes Resultat:

Präsident:

A. W. Hofmann.

Vizepräsidenten:

C. Rammelsberg.

C. Scheibler.

H. Wichelhaus.

C. Liebermann

Secretäre:

A. Oppenheim.

F. Tiemann.

Vicesecretäre:

H. Vogel.

Eug. Sell.

Schatzmeister:

E. Schering.

Bibliothekar:

R. Biedermann.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:

E. Salkowsky.

A. Martius.

H. Kunheim.

A. Frank.

G. Krämer.

Auswärtige:

W. Henneberg.

Lothar Meyer.

A. Geuther.

A. Bauer.

Victor Meyer.

**Jahres-
der Kasse der Deutschen**

	Mark.	Pf.	Mark.	Pf.
Baare Kasse am 19. December 1874 Thlr. 689. 25. 6			2069	55
Einnahmen.				
a) Lebenslängliche Beiträge:				
Herr Ed. Kinch, London M. 200				
V. A. Harcourt, Prof., Oxford 200	400	—		
b) Jährliche Beiträge	25 837	66	26 237	66
Eingegangene Zinsen:				
durch Effecten und anderweitige Capital-Anlage			490	25
Summa .			28 797	46

Vermögensstand am 21. December 1875.

	Mark.	Pf.	Mark.	Pf.
Baare Kasse			1316	61
Effecten.				
*) 5pCt. Wilhelmsbahn Priorit.-Obligat. der Oberschles. Eisenb.-Ges. 1000 Thlr. à 103pCt. (incl. Zinsen vom 2. Juli bis 20. December)	8160	—		
*) 4½ pCt. Berliner Stadtaleihe von 1875 2000 Thlr. à 101 pCt. (incl. Zinsen vom 1. October bis 20. De- cember)	6119	25	9279	25
Forderungen.				
Restirende Beiträge			1119	50
Summa . .			11 715	36

*) Course vom 20. December 1875.

Berlin, den 21. December 1875.

Nekrologe.

Karl Weltzien.

Am 8. Februar 1813 zu St. Petersburg als einziger Sohn des Kaufherrn Karl Weltzien geboren, erhielt Weltzien den ersten Unterricht in der Schule des Staatsraths Wehrauch, sodann bis 1821 in der Petrischule in Petersburg. Aber schon 1823 siedelte er mit seinen Eltern nach Karlsruhe über. Rheumatische Leiden, namentlich aber die Kränklichkeit des Sohnes bestimmten den Vater, ein milderes Klima aufzusuchen. Die Familie versuchte zuerst in Frankfurt a. M., dann in Mannheim sich niederzulassen, beide Städte aber gefielen den Eltern nicht auf die Dauer; erst in Karlsruhe fanden sie ein ihnen zusagendes geselliges Leben, das sie bestimmte, diese Stadt einstweilen zu ihrem Wohnorte zu wählen. Der Sohn wurde bei einem Schulrath König in Pension gegeben und in das Lyceum geschickt. Nachdem aber der Vater ein eigenes Haus in der Stadt erworben hatte, nahm er ihn wieder zu sich und gab ihm 1827 den Pfarramtsandidaten, späteren Diakonus August Hausrath zum Hofmeister. Hausrath hatte auf die Entwicklung von Weltzien den grössten, von letzterem stets dankbar anerkannten Einfluss; der sittliche Ernst, die geistig freie Anschauung, die Hausrath so allgemein beliebt machten, sie wurden auch die Grundzüge von Weltzien's Charakter. Schüler und Lehrer fühlten sich zu einander hingezogen, so dass sich unter beiden ein inniges Freundschaftsverhältniss bildete. Mit Hausrath unternahm Weltzien regelmässig in den Herbstferien grosse Reisen, die meistens zu Fuss zurückgelegt wurden; so an den Unterrhein, in den Odenwald, in den Schwarzwald, in die Alpen, selbst nach Nord-Italien, und die Eindrücke, die diese Reisen auf ihn machten, blieben ihm für sein Leben in der schönsten Erinnerung. Nur kurze Zeit übernahm im Jahre 1829 der Vicar Helbing (später Stadtpfarrer in Freiburg) die Leitung von Weltzien's Studien, im Frühjahr 1831 verliess dieser das Karlsruher Lyceum, um, nachdem er mit seiner Mutter die Sommermonate in London bei einer Grossmutter verlebt hatte, im Herbst 1831 die Universität Heidelberg als Studiosus der Medicin zu beziehen. 1833 siedelte er nach Göttingen über und bestand, von da zurückgekehrt, im April 1835 in Heidelberg das Doctorexamen. Nachher besuchte er noch für kurze Zeit die Universitäten Zürich, München und Wien. Nur die Liebe zu den Naturwissenschaften und der Wunsch seines Vaters, er möchte als russischer Grundbesitzer später wieder nach Russland zurückkehren, hatten ihn zum Studium der Medicin geführt, es war nicht seine Absicht, als praktischer Arzt sich irgendwo niederzulassen, er hoffte aber mit seinen Kenntnissen in dem weniger kultivirten Russland seinen Nebenmenschen beistehen zu können. Nach

Vollendung seiner Studien wandte er sich immer mehr der Chemie zu, einer Wissenschaft, die ihn von jeher lebhaft angezogen hatte. Zuerst richtete er sich zu seinen Versuchen ein primitives Laboratorium in einer Speisekammer seiner Wohnung ein, bald aber wurde der Drang nach weiterer Ausbildung in der Chemie so lebhaft, dass er, obgleich er seit 1836 verheirathet war, 1840 sich nach Berlin begab, um dort unter Mitscherlich's Leitung zu studiren. Die Beschäftigung mit Chemie war nun seine Lebensaufgabe geworden, das Ziel seines Strebens war die Erlangung eines akademischen Lehrstuhles für diese Wissenschaft. Die Absicht, nach Russland zurückzukehren, wurde immer weniger bestimmt und nach dem Tode seines Vaters (1849) war Weltzien fest entschlossen, für immer in Deutschland zu bleiben. Im Jahre 1841 erwarb er sich durch Einreichen einer Abhandlung bei der Regierung und durch Halten eines Probevortrags das Recht, als Docent der Chemie am Polytechnikum und am Lyceum in Karlsruhe zu wirken. 1842 wurde ihm der Titel eines ausserordentlichen Professors verliehen, als welcher er besonders für die Forstschule des Polytechnicums Vorlesungen über Agriculturchemie zu halten hatte. In seinem Hause errichtete er ein Laboratorium, das er in uneigennützigster Weise seinen Zuhörern öffnete und so seine Vorlesungen auf's kräftigste unterstützte. Bei der Reorganisation des Polytechnicums im Jahre 1850 wurde Weltzien zum Ordinarius für Chemie und Vorstand der Fachschule berufen. Dieses Anerbieten nahm er an unter der Bedingung, dass ihm die Mittel zu einem grossen Laboratorium gewährt würden. Das geschah. Nachdem er durch den Besuch aller grösseren Laboratorien in Deutschland und im Auslande sich für die Aufgabe vorbereitet hatte, unternahm er in Gemeinschaft mit dem Professor (jetzt Baurath) Lang 1851 den Bau des Laboratoriums, das, als die Zahl der Praktikanten zu gross für die Räume ward, 1857 erweitert, nun fast zwanzig Jahre ohne wesentliche Aenderung stets erhöhten Anforderungen der Wissenschaft genügte. Das Karlsruher Laboratorium, eines der ersten, das nach Liebig's Vorgange in Giessen, speciell für die Arbeiten der Studirenden bestimmt war, wurde in einer besonderen, mit Plänen und Zeichnungen versehenen Schrift geschildert und diente einer ganzen Reihe ähnlicher Anstalten als Muster. In diesem Laboratorium wirkte Weltzien nun bis zum Jahre 1868 als Lehrer und Forscher. Seine Hauptthätigkeit war auf die Ausbildung seiner Schüler im Hörsaale und in den praktischen Uebungen gerichtet; er gründete in Karlsruhe eine Schule, aus der eine grosse Anzahl tüchtiger Chemiker hervorging, die noch heute theils als Techniker, theils als Docenten thätig sind und dem für seine Wissenschaft begeisterten Lehrer stets ein dankbares Andenken bewahren. Er verstand es nicht nur, den Zuhörern die Lehren der Wissenschaft klar vorzuführen, er lehrte sie auch die Methoden der

Forschung, indem er sie Theil nehmen liess an den wissenschaftlichen Untersuchungen, die er selbst durchführte, oder zu denen er einige Assistenten veranlasste. So herrschte unter Weltzien's Leitung im Karlsruher Laboratorium das regste wissenschaftliche Leben, von dem zahlreiche, in den Zeitschriften erscheinende Abhandlungen das deutlichste Zeugnis ablegen. Nur einige von diesen Arbeiten mögen hier erwähnt werden: Am meisten Aufsehen erregten die schönen Untersuchungen von Weltzien über die Superjodide und Chlorjodide der zusammengesetzten Ammoniummoleküle, in denen zuerst unzweifelhaft Molekularverbindungen geschildert wurden; an diese Arbeiten schlossen sich die von Risse auf Weltzien's Veranlassung vorgenommene Untersuchung über Quecksilberverbindungen der Ammoniummoleküle und über Verbindungen von Silbernitrat mit Silberhaloidsalzen, sowie die Versuche von Petersen über die Bildung von organischen Amidan an. Sodann studirte Weltzien in einer Reihe von Arbeiten die Zersetzungsprodukte des Harnstoffs, es gab ihm das Veranlassung zur theoretischen Betrachtung anderer organischen und metallhaltigen Amide. Die Oxydationsstufen des Stickstoffs beschäftigten Weltzien wiederholt, er selbst lieferte über deren Eigenschaften Abhandlungen, aber auch einer seiner Assistenten, Rich. Müller, benutzte auf Weltzien's Veranlassung unternommene Untersuchungen über Chlorverbindungen der Oxydationsstufen des Stickstoffs zu einer Doctordissertation. Eine Reihe von anderen Arbeiten, die Weltzien zum Theil in Gemeinschaft mit E. Tobler durchführte, hatten den Isomorphismus zum Gegenstande; zahlreich waren die Untersuchungen von Mineralien und Mineralquellen aus dem Grossherzogthum Baden; grosse praktische Bedeutung besaßen noch Weltzien's Untersuchungen über die Analyse des Schiesspulvers etc. Diese wenigen Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, wie Weltzien den Gegenstand seiner Untersuchungen von allen Gebieten der Wissenschaft nahm. Aber nicht nur seine Berufspflichten suchte Weltzien in so gewissenhafter Weise zu erfüllen, wo sich ihm Gelegenheit bot, trat er auch belehrend und rathend in das öffentliche Leben. So war es Weltzien, der durch allgemein verständliche Vorträge im Gewerbeverein zu Karlsruhe das Vorurtheil gegen Gasbeleuchtung, welches durch die traurige Katastrophe beim Theaterbrand nur zu leicht sich bilden konnte, beseitigte, indem er das Wesen des Leuchtgases, dessen Bereitung und bei richtiger Behandlung ungefährlichen Eigenschaften besprach. Ebenso gelang es auch wesentlich mit durch die Vorträge, welche Weltzien, gestützt auf umfassende analytische Arbeiten, über die Beschaffenheit des Karlsruher Brunnenwassers hielt, der Stadt die Wohlthat einer vorzüglichen Wasserleitung zu verschaffen. Jahrelang hielt Weltzien den Officieren Vorträge über die für ihr Fach wichtigsten Capitel der Chemie. Die epochemachenden Arbeiten von Pasteur über die

Gährung brachte Weltzien durch mit Versuchen verbundene Vorträge zu allgemeiner Kenntniss. Nach fast jeder Weltausstellung schilderte er in öffentlichen Vorlesungen die wesentlichsten Fortschritte der chemischen Industrie. Manche von diesen Vorträgen wurden nachher auf Wunsch der Zuhörer dem Druck übergeben, eine grosse Reihe von grösseren und kleineren Werken wurden auf diese Weise veröffentlicht. So ein Grundriss der allgemeinen Chemie, speciell für die Zwecke des Militärs eingerichtet, so die Vorträge im Karlsruher Gewerbeverein, so die Vorlesungen über die Brunnenwässer von Karlsruhe. Zur Erleichterung des Studiums der Chemie stellt Weltzien übersichtliche tabellarische Werke über die organischen und anorganischen Körper zusammen. Dieses rege wissenschaftliche Leben liess Weltzien's Namen bald in weiten Kreisen bekannt werden; seine günstige Lebensstellung erlaubte ihm auch, auf den häufig unternommenen Reisen mit den meisten deutschen, französischen und englischen Chemikern persönlich bekannt zu werden, mit vielen derselben stand er in fortwährendem Briefwechsel, und Weltzien's gastfreundliches Haus hatte oft die Ehre, die ersten Grössen der Wissenschaft zu beherbergen. Auch seinem Institut kam dieser Verkehr sehr zu statten, von vielen befreundeten Forschern bekam Weltzien die schönsten und wertvollsten Originalpräparate, die noch heute den Kern der reichen Präparatensammlung des Karlsruher Laboratoriums ausmachen. Unter diesen Verhältnissen kann es nicht auffallen, dass man gerade Karlsruhe, den Wohnort von Weltzien, erwählte zum Versammlungsorte eines internationalen Chemiker-Congresses, auf dem im Jahre 1860 der schon damals heftige Streit zwischen den verschiedenen Theorien der Chemie geschlichtet werden sollte. Gelang es auch bei dieser Zusammenkunft nicht, eine Einigung aller Chemiker der Welt zu erreichen, so trugen die Verhandlungen, die Weltzien im Ständehause zu Karlsruhe eröffnete, doch wesentlich zur Präcisirung der Gegensätze bei, indem der Streit unter den Anhängern der verschiedenen Theorien nachher bald zu Ende geführt war. Ein schmerzhaftes Hautleiden zwang ihn in den Jahren 1865 und 1867 wiederholt Urlaub zu nehmen, um qualvolle Kuren durchzumachen. Wurde er auch von seiner Krankheit befreit, so war sein Körper, namentlich das System der Bewegungsnerven doch so geschwächt, dass er im Beginn des Jahres 1868 um Versetzung in dauernden Ruhestand bitten musste. Im Frühjahr 1868 suchte er durch eine Reise nach Italien frische Kräfte zu gewinnen, aber nur zu bald traten mit erneuter Heftigkeit Lähmungserscheinungen ein. Mannhaft bestand er, klar sich seines Zustandes bewusst, den Kampf mit der Krankheit, die ihn nach langen, schweren Leiden am 14. November 1870 dahinraffte. Weltzien's Charakter war wahr und offen. Alle Zweideutigkeit, alles Halbe war ihm zuwider; zuweilen nicht ganz frei von Schrofheit trat er gegen

das von ihm für Unrecht Gehaltene energisch auf, erlahmte aber auch auf der anderen Seite nicht für das von ihm für richtig Erkannte mit seiner ganzen Kraft zu wirken. Er war im Laufe der Zeit durch und durch ein Deutscher geworden und seine Stellung zu den politischen Parteien kann man nicht klarer charakterisiren, als wenn man darauf hinweist, dass er ein Freund von Mathy war, mit dem er regelmässig einige Abende der Woche verlebte. Mit dankbarem Herzen vernahm er noch auf seinem letzten Lager die Siegesnachrichten aus Frankreich, er war erfreut die Einigkeit Deutschlands noch gesehen zu haben und bedauerte nur, nicht auch die Segnungen dieses grossen Kampfes erleben zu dürfen.

K. Birnbaum.

Friedrich Rochleder.

Auf dem Friedhofe der Chemiker steht ein neuer Leichenstein mit der Inschrift:

Hier ruhet

Friedrich Rochleder, geb. am 15. Mai 1819,

gest. am 5. Nov. 1874.

Wir wollen einen Kranz auf das frische Grab des zu früh Verbliebenen legen, und sein Andenken ehren, indem wir das Bild seines Lebens und Wirkens zu entwerfen versuchen.

Rochleder hätte nach dem Wunsche seines Vaters, des Apothekers Anton Rochleder in Wien, die Pharmacie zu seinem Beruf machen sollen, und darauf hin wurden seine vorbereitenden Studien geleitet.

Der geschäftliche Theil dieses Berufes aber konnte dem strebsamen, von Wissensdrang erfüllten Jüngling nicht zusagen, und nach kurzem Verweilen im Laboratorium und in der Officin wandte er sich der Medicin zu. — Unbefriedigt auch von diesen Kenntnissen, die auf die wichtigsten Fragen über die Vorgänge des physischen Lebens eine entscheidende Antwort zu geben noch nicht vermögen, wich er schein vor der ärztlichen Praxis zurück, und entschloss sich, seine Kräfte auf ein begrenzteres Gebiet des Wissens zu concentriren.

Zwei Disciplinen hatten vor allen sein Interesse erregt und sein Nachdenken beschäftigt: die Botanik und die Chemie.

Allein nicht in der bloss systematischen Pflanzenkunde, sondern in der Pflanzenphysiologie, in der Entstehung und Entwicklung des Pflanzen-Organismus fand er die Probleme, die ihn fesselten und deren Lösung ihn schon auf der Schule zu beschäftigen begannen.

Den Chemismus des Pflanzenlebens ergründen zu helfen, sollte seine Aufgabe sein und bleiben, und er entwarf sich noch als Student einen Plan der Untersuchung, dem er später den grössten Theil seiner Arbeiten gewidmet hat.

Mit Redtenbacher befreundet, der nach ähnlichen Entschlüssen die Medicin mit der Chemie vertauscht hatte und Assistent dieser Lehrkanzel an der Wiener Universität war, traf er, vielfach durch dessen Rath unterstützt, die nöthigen Vorbereitungen für ein umfassendes Studium der Chemie, nachdem er, 23 Jahre alt, zum Doctor der Medicin promovirt worden war.

Es war jene Zeit, um welche das Gestirn Liebig's glänzend am wissenschaftlichen Horizont emporstieg, und nur bei diesem Manne, der eben seine ersten reformatorischen Ideen über die Anwendung der Chemie auf die Physiologie und den Ackerbau entwickelte, konnte, das fühlte er, zu finden sein, was er suchte.

Auch Redtenbacher war Liebig's Schüler geworden, und es bedurfte kaum noch dessen begeisterter Mahnung, um ihn zu bewegen, gleichfalls nach Giessen zu pilgern.

Das Jahr 1842 fand ihn dort, und er verliess den Meister bereichert mit neuen Anschauungen, Gedanken und Plänen, um nach einem mehrmonatlichen Aufenthalte in Paris und London wieder zur Heimath zurückzukehren, wo seiner schon eine Bestimmung als Lehrer wartete.

Der damalige Minister Graf Stadion, auf das vielversprechende Talent des jungen Mannes aufmerksam gemacht, der seinen Namen eben durch die Arbeiten über das Hydrobenzamid, über einen künstlichen Kampher, über das Legumin und über die Bestandtheile einiger Flechtenarten (gemeinschaftlich mit Heldt) in die Literatur eingeführt hatte, ernannte den kaum Sechszwanzigjährigen zum Professor der Chemie an der technischen Akademie in Lemberg.

Vier Jahre lang lehrte er an dieser Anstalt, und seine, durch die ganze Frische der ersten Begeisterung anregenden Vorträge gewannen der Chemie eine Menge Freunde auch in den gebildeten Kreisen der Stadt.

Redtenbacher hatte während dessen den Lehrstuhl der Chemie in Prag inne, und als dieser im Jahre 1849 nach Wien zog, wurde Rochleder die Professur an der böhmischen Hochschule übertragen.

Dort wirkte er durch 21 Jahre pflichtgetreu und unermüdet als Lehrer und Forscher.

Um diese Zeit fallen alle die Arbeiten, die ihm seine hervorragende Stellung in der Wissenschaft verschafft haben.

Nach dem Tode Redtenbacher's wurde er auch dessen Nachfolger in Wien (1870), wo er zunächst die nicht immer dankbare Aufgabe hatte, den kurs vorher nach den Entwürfen v. Ferstel's

und Redtenbacher's beschlossenen Bau des chemischen Universitätslaboratoriums zu vollenden.

Die Unterbrechung, welche seine Experimental-Untersuchungen so lange erfuhren, als die neuen Räume noch in der Herstellung begriffen waren, während es in den alten auch an den nöthigsten Behelfen fehlte, empfand er schwer und missmüthig, und mit Ungeduld sah er dem Tage entgegen, an dem er wieder „in's Geleise“ kommen sollte.

Bald auch, nachdem er seine Einrichtungen beendet hatte, erschienen von ihm und seinen Schülern die vorläufigen Ankündigungen einer Reihe neuer Untersuchungen interessanten Inhalts.

Leider sollte er sie nicht mehr zum Abschluss bringen. Ein schleichendes Nervenübel, von ihm nicht eingestanden und beachtet, zehrte an dem sonst so kräftigen, widerstandsfähigen Manne, der, überdies vergrämt von Unfällen mancher Art, die auch einen Theil seines kleinen Vermögens gefährdet hatten, endlich auf das Krankenzimmer geworfen wurde.

Monate lang rang er mit den Leiden einer zuletzt nicht mehr zu verkennenden Meningitis, bis eine Lungenlähmung den Qualen des völlig Erschöpften ein Ende machte.

Rochleder nimmt durch die Wahl der Aufgaben, die er sich zu lösen vorgesetzt hatte, eine besondere Stellung unter den Chemikern ein.

In seiner Abhandlung „über die natürlichen Familien der Rubiaceen“ führt er folgende Worte von Berzelius an:

„Wahrscheinlich sind in den Pflanzen der gleichen natürlichen Pflanzengruppen gemeinschaftliche Bestandtheile enthalten, und in den Unterabtheilungen dieser wieder andere, für jede Unterabtheilung gemeinschaftliche, und es ist wahrscheinlich, dass diese Stoffe in dem Ganzen in einem bestimmten Verhältnisse zu dem natürlichen Pflanzensysteme stehen, welches demnach die sicherste, wissenschaftliche Grundwahl für die Aufstellung der speciellen chemischen Produkte des Pflanzenreichs abgeben würde. Aber die Wissenschaft ist noch nicht zu dem Grade von Entwicklung gekommen, dass sich auf das natürliche System etwas bauen liesse, denn die Anzahl von untersuchten Pflanzen und entdeckten Stoffen ist so gering, dass der wissenschaftliche Zusammenhang zwischen den zerstreuten Theilen noch gänzlich fehlt.“

Diese Worte drücken die Ansichten aus, die für die Arbeiten Rochleder's maassgebend wurden. Fast in allen verfolgt er das Ziel, durch das Studium der Bestandtheile ganzer Pflanzen und wo möglich der meisten in eine und dieselbe natürliche Familie gehörigen Pflanzen Anhaltspunkte für die Erkennung auch der chemischen

Gründe dieser Zusammengehörigkeit zu finden, welche bis dahin nur morphologisch erkennbar war.

„Ich trage die Ueberzeugung in mir, sagte er in derselben Abhandlung, dass die organische Chemie für die Botanik und Pflanzenphysiologie das werden kann, was die unorganische Chemie für Mineralogie und Geognosie geworden ist, ein Hilfsmittel bei Diagnosen, ein Hilfsmittel bei Erklärung von Erscheinungen, das vor unzähligen Irrthümern bewahrt.“

Mit grösstem Eifer und unterstützt durch mehrere seiner Schüler ging er an die unendlich mühsame, schwierige Arbeit, und förderte zahlreiche Thatsachen zu Tage, die er sofort in seinem Sinne systematisch zu verwerthen suchte. Erst nach vielen Jahren unverdrossenen Bemühens gestand er sich, dass die Aufgabe in dieser weitesten Fassung mit den Mitteln selbst der heutigen Chemie noch nicht völlig lösbar, und dass auch er über die Vorarbeiten zu ihrer Lösung kaum hinausgekommen sei.

Alein er durfte sagen: „*in magnis voluisse est est*“, und solcher Vorarbeiten der schätzbarsten Art verdankt man Rochleder mehr, als je einem Chemiker auf diesem Gebiet vor ihm.

Eine ausserordentlich grosse Anzahl eigenthümlicher Pflanzenstoffe hat er theils entdeckt, theils näher untersucht, und war bemüht, ihre gegenseitigen Beziehungen, ihre Entstehung und Umbildung in den Pflanzen aufzuklären.

In die, unter der vagen Bezeichnung der „Gerbsäuren“ bekannte Gruppe von Verbindungen, die wegen ihrer amorphen Beschaffenheit so schwer zu behandeln sind, versuchte er Ordnung und Zusammenhang zu bringen, und wenn sich auch später manche seiner Voraussetzungen als irrig erwiesen, so war doch er es, der richtigere Ansichten über dieselben vorbereitet hat.

Bleibend in ihrem Hauptresultate ist seine Untersuchung über die Galläpfelgerbsäure geblieben, von der er auf das bestimmteste nachwies, dass sie nicht, wie mit grösster Zuvorsichtigkeit behauptet worden war, ein Glucosid sei.

Die Glucoside ihrestheils, eine damals noch ziemlich dürftig bekannte Gruppe von Verbindungen, hat er um zahlreiche Glieder vermehrt, und ihm besonders verdankt man die nähere Kenntniss des Catechins, Ruberythrins, Saponins, Arbutins, Aesculins, Fraxins, Iso-phloretins u. a.

Er brachte über einige Proteinstoffe, Kohlenhydrate und Pectinkörper neue Thatsachen bei, und eingehend beschäftigte er sich mit vielen Pflanzenfarbstoffen, dem Alizarin, Purpurin, der Chrysophansäure, Quercitrin, den Flechtenfarben, Lacmus u. s. w. überall an das schon Bekannte neue interessante Beobachtungen anknüpfend.

Auf eine besonders ergiebige Methode, Alizarin aus Krapp zu

gewinnen, nahm er ein Patent, welches von der Industrie mit bestem Erfolge ausgenützt wurde. Die Pflanzensäuren interessirten ihn besonders in Beziehung auf ihre Bildung und Verwandlung in der Pflanze, und er hat von einigen derselben neue Zersetzungsweisen beschrieben.

Wir besitzen ferner von ihm Untersuchungen aus der Alkaloidgruppe, und unter diesen hat vornehmlich die über das Caffein, durch welche eine merkwürdige Beziehung dieses Pflanzenstoffs zu den Abkömmlingen der Harnsäure und dem Kreatin der Thiere erschlossen wurde, verdientes Aufsehen gemacht und seinen Namen unter den Forschern begründet. Er entdeckte die merkwürdige Thatsache, dass das Caffein durch die Einwirkung von wässrigem Chlor oder von Salpetersäure in Amalinsäure (Tetramethylalloxantin) übergeht, während gleichzeitig Methylamin und Chlorocyan gebildet wird. Aus der Amalinsäure entsteht durch weitere Chloreinwirkung das Cholestrophan (Dimethylparabansäure) und durch Behandlung mit Ammoniak eine dem Murexid der Harnsäure entsprechende methyilirte Verbindung.

Er hat endlich die Untersuchung ganzer Pflanzen und Pflanzentheile mit einer, bis dahin nicht erreichten Genauigkeit ausgeführt, und seine Arbeiten über die Bestandtheile der Rosskastanie, über die Familie der Ericineen und die der Rubiaceen werden stets von grossem chemisch-physiologischem Interesse bleiben.

Es ist kaum zu bezweifeln, dass die Chemie, welche nahe daran ist, durch die zahlreichen scharfsinnigen Untersuchungen der letzten 10 — 15 Jahre den Kreis der theoretischen Speculationen und der systematischen Verknüpfung der Kohlenstoffverbindungen ziemlich abgeschlossen zu haben, in nicht zu ferner Zeit zu der, durch diese näher liegenden Aufgaben etwas vernachlässigten chemischen Physiologie der Pflanzen und Thiere sich zurückwenden und die Wege wird betreten müssen, die Rochleder zu ebnen sich vorgenommen hatte. Nur wird man vor ihm den Vortheil voraushaben, mit geläuterten Vorstellungen über die Natur der Bestandtheile der Organismen, welche physiologisch und genetisch auf einander bezogen werden sollen, an diese Fragen wieder herantreten zu können und dadurch vor Irrthümern und Fehlschüssen bewahrt zu bleiben, zu denen er wie Jeder auf diesem Gebiete nur zu leicht gelangen konnte.

Durch seine lange Beschäftigung mit den von ihm gewählten Aufgaben, die ihn vielfach zum Ersinnen neuer Trennungs- und Darstellungsmethoden für die sich ihm darbietenden Stoffe nöthigten, hatte sich Rochleder ein ausserordentliches Geschick erworben, complicirte Objecte dieser Art zu behandeln, Substanzen zu isoliren und in kleinen Mengen noch zu finden und wieder zu erkennen, und er hat seine Erfahrungen methodisch geordnet als Anleitung für diesen schwierigen Theil der Analyse unter dem Titel „Anleitung zur Analyse von

Pflanzen- und Pflanzentheilen“ (bei Stahl in Würzburg, 1858) herausgegeben.

In seiner 1854 erschienenen „Phytochemie“ hatte er ferner alles das zusammengestellt, was man bis dahin über die chemische Zusammensetzung der Pflanzen, sowie über die Prozesse, welche in ihnen während ihrer Lebenszeit vorgehen, wusste oder für wahrscheinlich zu halten sich genöthigt sah.

Im ersten Abschnitte dieses Buches führt er, nicht ohne kritische Sichtung, die Analysen der Pflanzen mit besonderer Berücksichtigung der organischen Bestandtheile auf. Im zweiten giebt er eine Darstellung von der Art und Weise, wie er sich die Zusammensetzung der Vegetabilien mit ihrer Form verknüpft und sich ursächlich bedingend dachte; und im dritten handelt er von dem Stoffwechsel in den Pflanzen und den chemischen Processen, vermittelt welchen die Nahrungsmittel der Pflanzen in Bestandtheile derselben allmählig übergeführt werden.

Mit einem alphabetischen Verzeichniss jener Pflanzenbestandtheile, deren chemische Zusammensetzung bekannt ist, schliesst dieses mit einem Aufwand von Belesenheit und Literaturkenntniss verfasste Buch, welches als Nachschlagewerk stets seinen Werth behalten wird.

Keinem unter den damals thätigen Chemikern hätte auch so gut wie Rochleder die Aufgabe übertragen werden können, den photochemischen Theil des Handbuchs von Gmelin zu bearbeiten, eine Arbeit, der er sich im Jahre 1857 unterzog, und in der er einen glänzenden Beweis mehr für den Umfang seines Wissens und seiner Orientirung auf diesem weiten Gebiet geliefert hat.

Liegt auch in seinen phytochemischen Untersuchungen entschieden der Schwerpunkt von Rochleder's Arbeiten, so hat er gleichwohl wiederholt bewiesen, dass ihn daneben auch die Theorien und Speculationen über die Constitution der Verbindungen, besonders der organischen, nachhaltig beschäftigt haben, und er hat Beobachtungen hierüber angestellt und veröffentlicht, die in der Geschichte dieser Theorien stets werden verzeichnet bleiben müssen.

Er war der Erste, der für das Verhältniss der Homologie bei organischen Verbindungen die richtige Erklärung gab (1853), indem er aussprach, dass homologe Verbindungen diejenigen sind, in welchen der Wasserstoff des Radicals durch Methyl ersetzt ist, der behauptete, dass das Aethyl z. B. nichts anderes sei als Methyl, in welchem 1 Atom Wasserstoff substituirt ist durch die Gruppe CH_3 , dass die Essigsäure Methylameisensäure sei, und was sich an wichtigen Consequenzen Alles hieraus ergibt.

Erst ein Jahr später entwickelte Kolbe auf Grund seiner bedeutungsvollen Versuche dieselbe, in der Hauptsache völlig gleichlautende

Ansicht ebenso selbständig, und bewies und erweiterte, was schon Rochleder ganz richtig erkannt hatte.

Man kennt die Vorstellungen, die wir uns heute über die sogenannten „gesättigten“ und die „ungesättigten“ Verbindungen bilden.

Sie sind hervorgegangen aus unseren Ansichten über die Valenz der Atome der Elemente, Ansichten, die Rochleder nur im Keime vorfand, als er zuerst einen Gedanken aussprach, der seitdem, wenn auch in viel geläuterter Form, einen Grundpfeiler der modernen Theorie der Structur organischer Verbindungen bildet.

„Ich glaube“, sagt Rochleder, „dass man zwei Classen von Verbindungen unterscheiden muss, die durch die Leichtigkeit, womit sie Elemente direct aufnehmen, um in constantere Verbindungen überzugehen, sowie durch ihre leichte Veränderlichkeit vor anderen Substanzen, sich auszeichnen.“ (Ueber die Constitution organischer Verbindungen und die Entstehung homologer Körper. Sitzungsber. 1864.)

„Die eine Klasse dieser Körper besteht aus Substanzen, welche nicht vollkommen gesättigt erscheinen, die wirklich lückenhaft sind.“

„Die zweite Classe ist nach meiner Ueberzeugung ganz davon verschieden. Da finden sich keine Lücken vor, es sind dagegen in den dahin gehörigen Körpern Radicale enthalten, die ich ineinander geschobene Radicale nennen möchte.“

Und mit zahlreichen Beispielen erläutert er diese Ansichten, Beispiele, von denen heute nicht alle mehr zutreffen, weil wir die Constitution der angezogenen Verbindungen genauer kennen als damals, von denen aber mehrere noch ganz den thatsächlichen Verhältnissen entsprechen.

Diese Lücken drückte er durch das Zeichen eines Quadrats (\square) aus, eine Ausdruckweise, deren wir jetzt so wenig mehr bedürfen als der, später zu demselben Zwecke von Erlenmeyer (Lehrbuch) vorgeschlagenen Buchstaben und Zahlen $l, l_2, l_3 \dots$

„Das Ammoniak ist ein lückenhaftes Radical, seine Formel $N \cdot H_3 \square$. Wird die Lücke durch Wasserstoff ausgefüllt, so entsteht NH_4 , oder Ammonium, ein Radical ganz analog den Metallen.“ —

„Die Arbeiten von Wurtz und Hofmann haben gezeigt, dass es möglich ist, alle vier Aequivalente, oder drei, oder zwei, des Ammoniums und Ammoniaks, durch elektropositive Radicale zu ersetzen.“ — —

„Das Produkt der vollständigen Oxydation des Ammoniumoxyds ($NH_4 \cdot O$) ist die Salpetersäure ($NO_4 \cdot O$).“ — —

„Das Radical der Salpetersäure (NO_4) ersetzt wie ein Aequivalent Chlor und Brom ein Aequivalent Wasserstoff, nicht die Untersalpetersäure, denn eine Verbindung eines Radicals mit Sauerstoff kann nicht ein Element ersetzen oder als Radical auftreten.“ — —

„Die Untersalpetersäure ist einbasisch, ihre Formel ist



„Die Formel der salpetrigen Säure ist $\text{NO}_2 \square_2 . \text{O} . \text{---}$

„Das Stickoxydgas ist $\text{NO} \square_2 . \text{O}$; mit Sauerstoff in Berührung gebracht, füllt Letzterer seine Lücken aus.“ — —

„Das Radical der Untersalpetersäure $\text{NO}_2 \square$ hat wie das Ammoniak $\text{NH}_3 \square$ eine gewisse Beständigkeit, da die Anzahl der Lücken gering ist.“ — —

„Wie Ammoniak bei Gegenwart einer Säure seine Lücken mit Wasserstoff füllt und zu Ammonium wird, so füllt das Untersalpetersäureradical seine Lücken mit Sauerstoff und wird Salpetersäure, wenn eine stärkere oder schwächere Base (z. B. Wasser) und der nöthige Sauerstoff damit in Berührung kommt.“ — —

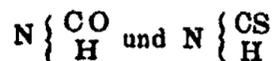
Das citirte einfache Beispiel, nach welchem er eine Reihe complicirter Fälle erläutert, genügt, eine Andeutung seiner Ansichten zu geben.

Von seiner Bezeichnungweise der Lücken machte er übrigens nur so lange Gebrauch, als es sich ihm um die Versinnlichung seiner Vorstellung handelte.

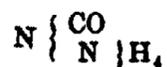
In späteren Abhandlungen bediente er sich der, inzwischen allgemein angenommenen Art, die Lücken oder freien Valenzen mit Strichen auszudrücken.

Im Jahre 1864 schrieb er noch eine theoretische Abhandlung über die Constitution des Caffeins und Theobromins, die er mit bemerkenswerthen Betrachtungen über die Zusammensetzung des Harnstoffs einleitet, von denen ausgehend er zu Structurformeln für die Körper der Harnsäuregruppe gelangt, welche auf Grund der berühmten Untersuchungen Baeyer's deren Verhältnisse sehr consequent erklären.

Nach Entstehung und Verhalten entsprechen seiner Ansicht nach der Cyansäure und Rhodanwasserstoffsäure nur die Formeln:



Dann wird cyansaures Ammoniak zu

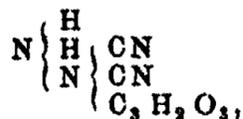


Der Harnstoff entsteht aus diesem durch eine Platzveränderung der Atome, und ist



Er führt dann aus, dass die aus der Harnsäure abgeleiteten Substanzen Harnstoffe sind, in denen Wasserstoff, und zwar der

Wasserstoff der NH_4 -Gruppe durch Säureradiale vertreten wird. Die Harnsäure ist nach ihm:



die Dialursäure:



u. s. w.

In einer früheren Abhandlung (1855) trug Rochleder eine wohldurchdachte Ansicht über die Oxyde der allgemeinen Formel R_2O_3 vor, und nach seinen Betrachtungen über die Constitution der organischen Verbindungen hatte er die Sätze aufgestellt:

1. Die höher zusammengesetzten Radiale entstehen aus einfacher zusammengesetzten Radicalen durch Substitution, indem der Wasserstoff durch Radiale ersetzt wird.

2. Die Natur einer Verbindung hängt ab von der des Radicals. Ist dieses positiv, so ist die Verbindung mit Sauerstoff ein basisches Oxyd; ist es negativ, so ist dessen Sauerstoffverbindung eine Säure.

3. Enthält die Verbindung, in der ein elektropositives Radical enthalten ist, ein, zwei oder drei Aequivalente Sauerstoff mit dem Radical verbunden, so ist das Oxyd eine ein-, zwei- oder dreisäurige Base; ist das elektronegative Radical mit einem, zwei, drei Aequivalenten Sauerstoff verbunden, so ist das Oxyd eine ein-, zwei-, dreibasische Säure.

Eine basische Verbindung wird um so schwächer basisch, je mehr Aequivalente eines elektropositiven Elements, z. B. Wasserstoff, durch elektronegative Elemente vertreten sind, so dass zuletzt aus einem basischen Oxyd eine Säure wird.

Nach diesen Gesichtspunkten findet er, dass, wenn die Oxyde R_2O_3 als Säuren auftreten, sie andere Radiale enthalten müssen, als wenn sie die Rolle der Basen spielen.

Die Thonerde z. B. ist als M_2O_3 eine dreisäurige Basis, als $\text{M}_2\text{O}_2\text{O}$ eine einbasische Säure. Die Hydrate der Thonerde lehnen an sich nichts; die Verbindung des Chromoxyds mit Kalk aber, worin das Chromoxyd als Säure fungirt, ist basisch, wie die Verbindung des Eisenoxyds mit Kalk.

Der Chromeisenstein dagegen giebt Aufschluss über die Natur des Chromoxyds als Säure.

Das Eisenoxydul ist eine einsäurige, das Oxyd eine dreisäurige Basis, weil das erstere ein, das letztere drei Aequivalente Sauerstoff ausser dem Radical enthält.

Das Eisenoxyd als Säure ist eine einbasische Säure, weil darin ein Aequivalent Sauerstoff ausser dem Radical liegt, und das Radical Fe_2O_3 durch seinen Sauerstoffgehalt elektronegativer ist.

Ueberblickt man, wie wir es zu thun versucht haben, Rochleder's wissenschaftliche Arbeiten, so empfängt man gewiss den Eindruck eines vielerfahrenen, gedankenreichen, weit ausblickenden Chemikers. Eilt auch nicht selten seine Speculation den experimentell erhärteten Thatsachen voraus, so verkündet sich doch selbst in solchen Voraussetzungen stets das Talent des echten Naturforschers, und seine Untersuchungen bezeugen seine Hingebung und Ausdauer.

Rochleder war eine unermüdetlich arbeitsame, bedürfnislose Natur.

So sehr ihn auch sein leicht erregbares Temperament, sein Humor und sein sprudelnder, oft kaustischer Witz für die Geselligkeit bestimmt zu haben schien, so hatte er diese doch auf den spärlichen Verkehr mit wenigen ihm ganz befreundeten Menschen eingeschränkt und galt manchmal für abweisend und schroff, wo er bloss zuwartend oder gleichgültig war.

Sein Laboratorium war seine Welt; der frühe Morgen fand ihn an seinem Arbeitstisch, und in der Stille der Nacht über „Büchern und Papier“ zu sinnen und zu brüten war ihm Erholung.

Anspruchslos, wie er war, hat er nie nach Lob und Auszeichnung geizt, und fand seine innerste Befriedigung nur in dem geistigen Erwerb, den er sich durch seine Studien schaffte.

Wissenschaftliche Fragen machten ihn immer gesprächig, und in solchen Discussionen zeigte sich so recht seine Vielseitigkeit sowohl als auch seine stets geschäftige Phantasie.

Die Empfindung, die er hatte, dieser letzteren stets einen Zügel anlegen zu müssen, gab auch manchmal seiner Ausdrucksweise, seinen Vorträgen und Schriften etwas eigenthümlich Knappes, Abgerissenes, Hingeworfenes.

Jeder, der Rochleder näher kannte, weiss von seinem ehrlichen, treuherzigen, graden und fast kindlichen Charakter zu erzählen, von seiner Dienatwilligkeit und der Aufopferung, auf die man nie umsonst rechnete, von seiner Uneigennützigkeit und seinem Wohlwollen, welchem nur leider nicht immer auch soviel Menschenkenntniss und Welterfahrung zur Seite stand, dass es nicht auf das schönste zu missbrauchen gewesen wäre.

Rochleder war zweimal äusserst glücklich verheirathet. In ungeheucheltem Schmerz umgab seinen Sarg eine erlesene Schaar von Freunden, Collegen, Fachgenossen und Schülern, in deren Andenken er immerdar fortleben wird.

Auf den Blättern der Geschichte der Chemie steht in unverlöschlichen Ehren sein Name; auf seinen Grabstein aber sei die Xenie Göthe's gesetzt, die er so sehr liebte und deren schlichte Worte er gern im Munde führte:

Hätte Gott mich anders gewollt,
 So hätt' er mich anders gebaut,
 Da er mir aber Talent gezollt,
 Hat er mir viel vertraut.
 Ich brauch es zur Rechten und Linken
 Weiss nicht was daraus kommt,
 Wenns nicht mehr frommt
 Wird Er schon winken.

H. Hlasiwetz.

Friedrich Rupstein.

Am 25. December 1874 starb Dr. Friedrich Rupstein, chemischer Assistent an der Universitätsklinik der Charité, im Alter von kaum 26½ Jahren in Folge eines schweren Typhus, den er sich in Ausübung seines Berufes zugezogen hatte.

Derselbe wurde am 7. Juli 1848 in Hannover geboren, erhielt ebendasselbst seine Gymnasialbildung und bezog Ostern 1866 die Universität Göttingen, um sich mit Eifer und Erfolg dem Studium der Medicin zu widmen. Nachdem er promovirt und das medicinische Staatsexamen absolvirt hatte, wurde er im Frühjahr 1870 Assistenzarzt der Göttinger Irrenanstalt, von wo er am 30. April 1871 in gleicher Eigenschaft an die Irrenanstalt Friedrichsberg bei Hamburg übersiedelte. Während seines Hamburger Aufenthalts gewann er immer mehr die Ueberzeugung, dass ein erfolgreiches Studium der im Organismus vor sich gehenden physiologischen Prozesse nicht ohne eingehendere Kenntniss der Chemie möglich sei; er besuchte daher im Sommersemester 1872 nochmals die Universität und machte sich im Berliner Universitäts-Laboratorium mit der praktischen Chemie näher vertraut. Nachdem er im Frühjahr 1873 kurze Zeit als praktischer Arzt, namentlich an den Berliner Sanitätswachen, thätig gewesen war, wurde er am 28. Juni 1873 Assistenzarzt der Universitätsklinik der Charité, veröffentlichte 1874 eine Arbeit über das Auftreten des Acetons bei Diabetes mellitus (Rupstein, Centralbl. f. med. Wissenschaften 1874, 865), führte die chemische Untersuchung von im Magen entwickelten Gasen aus (Ewald, Reichert u. Du Bois-Reymond's Archiv 1874, Heft 2), wurde aber seinem Wirkungskreise viel zu früh entrissen, um alle die Hoffnungen zu verwirklichen, welche man bei seinem rastlosen Streben und gediegenen Wissen auf ihn setzen durfte.

Sein vortrefflicher Charakter und seine vorzüglichen Geistes-
eigenschaften haben Alle, die mit ihm näher verkehrten, zu seinen Freun-
den gemacht; als liebenswürdiger, pflichttreuer und ausserordentlich
fleissiger Arzt hat er bei seinen Collegen das beste Andenken hinter-
lassen, und so beklagen Freunde und Berufsgenossen mit den schwer-
betroffenen Eltern aufs Tiefste den herben Verlust des zu früh Dahin-
geschiedenen.

Ferd. Tiemann.

Berichtigungen.

No. 8.	Seite 681,	Zelle 20 v. u.	lies: „grünlich“ statt „gründlich“.
-	- 682,	- 1 u. 2 v. u.	lies: „Essigsäure“ statt „Schwefelsäure“.
-	- 688,	- 24 v. o.	lies: „zur Trockne“ statt „zum Trocknen“.
No. 17.	- 1417,	- 12 v. o.	lies: „Nur“ statt „Nun“.
-	- 1442,	- 6 v. u.	lies: „86“ statt „86“.
No. 18.	- 1540,	- 14 u. Zeile 20 v. u.	lies: „Rohrzucker“ statt „Rohzucker“.
-	- 1541.	- 1 v. u.	lies: „Reagens“ statt „Reagens“.

Nächste Sitzung: Montag, 10. Januar 1876.

1

2
3
4

Autoren-Register.

A.

- Abel, C. D., s. u. Pat. 181. 275.
 Ackworth, J. J., Verhalten v. HNO_3 gegen Cu, Hg etc. in Gegenwart von Nitraten 881.
 Adamkiewicz, Albert, Neue Reaction für Albuminate u. Peptone 161.
 Ador, E., u. Billiet, A., Constitution von C_6H_6 1286.
 Alexejeff, W., Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten 265.
 Alleyne, J. G. N., Bestimmung von P im Roheisen 766.
 Almén, A., Vergleich zwischen den natürlichen und künstlichen Mineralwässern des Handels 180.
 Ambühl, G., u. Meyer, V., Ueber gemischte Azoverbindungen 751. 1079.
 Ananoff, J., Ueb. substituirte Phenylphosphine 498.
 Andoynaud, NH_3 -Gehalt im Wasser des mittelländ. Meeres 1361.
 Angelbis, G., Ueberführung des Cyankohlensäureäthers in Glycocol 309.
 Annaheim, J., Ueber Tetraazooxysulfobenzid 1059.
 Armstrong, Ueber Nitrophenolabkömmlinge 120. Ueb. isomere Veränderungen in der Phenolreihe 551.
 Aronheim, B., Eine neue Methode der Chlorirung von Kohlenwasserstoffen mit Molybdänpentachlorid 1400.
 Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzylchlorid 1406.
 — und Baswitz, M., Versuche zur Synthese des Allylbenzols 507.

Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. VIII.

- Aronheim, B. u. Köhler, H., Ueb. eine neue Synthese des Phenylisobutans 509.
 — und Dietrich, G., Ueber Chlorirung des Toluols mit MoCl_5 und einige neue Toluolderivate 1401.
 Arrot, A. R., s. u. Pat. 178. 784.
 Atterberg, A., Einige Verbindungen der Borsäure 127.
 Audigé und Dujardin-Beaumetz Toxische Wirkungen der Gährungsalkohole 1345.
 Auerbach, G., und Gessert, T., s. u. Pat. 1869.
 Austen, Peter, Tounsend, Leichte Darstellungsweise des Di- und Trinitrophenetols 666. Ueb. neue Brombenzolderivate 1182.

B.

- Baeyer, Adolph, Zur Geschichte des Rosins 146. Darstellung des Brenzcatechins 158. Zur Geschichte des Hydantoins 612. Ueber aromatische Nitrososubstitutionsprodukte 614. Ueb. Nitrosanaphthalin 615.
 — und C. Jaeger, Ueber die Amide des Diazobenzols 148. 898.
 — und H. Caro, Synthese von Anthrachinonabkömmlingen aus Benzolderivaten und Phtalsäure 152.
 Baggs, J., s. u. Pat. 170. 178.
 Bale, F., s. u. Pat. 1866.
 Baltzer, Vorkommen des Tridymits 769.
 Bantlin, A., Ueber neue Nitroverbindungen des Phenols 21.

- Barbier, Ph., Ueber Fluorenalkohol 829.
- Bardy, Ch., und Riche, A., Chemische Lichtstärke von Flammen 182. Bestimmung des CH_4O im $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 697.
- Barsilowsky, G., Ein neues Azoderivat des Toluols 695.
- Baswitz, M., und Aronheim, B., Versuche zur Synthese des Allylbenzols 507.
- Barth, L., Zur Richtigstellung 858. Ueber Tetramethylammoniumeisen-cyanür 1484.
- und Senhofer, C., Ueber Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Benzolsulfosäure u. ü. Benzoldisulfosäuren 754. 1477.
- Baudrimont, A., Schleimige Gährung von Rohrzuckerlösungen 776.
- Bauer, A., Einwirkung von H_2SO_4 auf Pb 210.
- Baumann, E., Ueber die Bildung des Schwefelharnstoffs aus Cyanamid und über die Verbindung desselben mit AgCl 26. Neue Bildungsweise von Biuret 708.
- und v. Mering, J., Verhalten des Sarkosins im Organismus 584.
- Béchamp, J., Ueber den Wein 641. Ueber d. *Microzyma* 1347.
- Becket, G. H., und Wright, C. R. A., Einwirkung organischer Säuren auf einige natürliche Alkaloide 119. Ueber Narcotin, Cotarnin u. Hydrocotarnin 550. 1598. Ueber Narcein-abkömmlinge 778. Wirkung polybasischer Säuren auf Morphin und Codein 779. Isomere Terpene 1465. Ueber die Alkaloide im Aconit 1466.
- Beckmann, J., Ueber einige Derivate des Benzophenons 9⁹².
- Becquerel, Electrocapillare Wirkungen 260. 435.
- Behrend, P., Bequeme Darstellung von Sulfurylchlorid 1004.
- Beilstein, F., Einwirkung von SbCl_3 oder $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl}$ auf Chlor-salicylsäure 485. Ueb. Dichlorbenzoesäure 813. 924. Ueb. Ohlorosalicylsäure 816.
- Beilstein, F. und Kurbatoff, A., Ueber Metadichlorbenzol 165. Verschiedene Benzolderivate 693. Ueber m-Chlornitrobenzol 1417. Ueber Di- und Trichloranilin 1655. 1684.
- Beketoff, Dissociation v. Schwefel-, Selen- und Tellurwasserstoff 268.
- und Russel, Ausscheidung des Ag aus AgNO_3 durch H. 165.
- Bell, L., Eisenhüttenbetrieb in den Vereinigten Staaten 766.
- Bellucci, G., Ozongehalt d. Luft 905.
- Bender, C., Das Gas der Aepfel 112.
- Benedickt, Rudolf, Einwirkung v. J u. HgO auf Metaamidobenzoësäure 384. Ueb. d. Paramorin 605.
- Benson, P. P., Wirkung wasserfreien Aethers auf Titanetetrachlorid 188.
- Benson, M., s. u. Pat. 781. 1365.
- Bente, Friedrich, Anderweitige Darstellung der Levulinsäure 416. Constitution des Tannen- und Pappelholzes 476.
- Benzinger, E., Ueber substituirte Derivate d. Phosphenylsäure 500.
- u. Michaelis, Ueber aromatisch Phosphorverbindungen 1310.
- Bergeron u. L'Hôte, Nachweis des Cu im normalen Organismus 183.
- Berndsen, A., α -Amidosulfobenzoesäure 454.
- u. Limpricht, H., γ -Amidosulfobenzoesäure 457.
- Bernthsen, Aug., Zur Kenntniss der α -Toluylsäure 691. Ueb. Phenylacetylamin 1319.
- Bert, P., Absorption v. O durch Blut 543. Einfluss von comprimiertem O oder Luft auf Gährungen 981.
- Berthelot, Bestimmungen d. Wärmerconstanten der Fettsäuren 341. 344. 436. Stabilität d. Salze der einatomigen Fettsäuren 542. Dissociation von HJ 643. Nachweis von $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ im Holzgeist 696. Ueber Abkömmlinge

- linge des Terpentins 908. Verdrängung des Ammoniaks durch Kali und Natron in seinen Salzen 980. Constitution der Salze in Lösung 1591. KMnO_4 als Oxydationsmittel 1596.
- Botelli, C., Nachweis von Fuselöl im $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 72. Oleandrin 1197.
- Bovan, E., s. u. Pat. 169.
- v. Bibra, E. Frhr., Geschwärtzes Chlor-silber 741.
- Bickford, D., s. u. Pat. 171.
- Biedermann, R., Ueber Oxymercaptane 1674. Notiz über Gaultherien 1677.
- u. Ledoux, A., Ueb. Mesitol 57. 250.
- Ruge, C., u. Martin, A., Untersuchungen des Harns Neugeborener 1184.
- Billeter, O., Ueber organ. Sulfo-cyanverbindungen 462. 769. 820.
- Binz, C., Der hemmende Einfluss einiger Pflanzenbasen auf organ. Oxydationsvorgänge 32.
- Bird, F. J., s. u. Pat. 1364.
- Birnbaum, K., Nekrolog auf Karl Weltzien 1698.
- u. Koken, J., Untersuchung einer sauer reagirenden Flüssigkeit aus d. Uebersteiger des Vacuumapparates einer Rübenroh Zuckerfabrik 83.
- Bischof, C., Ueber Chloride des Acetons 1329.
- Blomstrand, C. W., Constitution der Diazverbindungen 51. Ein neues Mineral (Manganosit) von Langbanhyttan in Wernland 130.
- Correspondenz aus Lund 120.
- Blumenthal, M., und Lorenz, C., Vorl. Mitth. (Stilbenderivat) 1050.
- Bobierre, Schwefelsäuredestillat. 340.
- Book, J. C. A., Verseifung der Fette 698.
- Bühm, Jos., Gährungsgase aus Sumpfu. Wasserplanzen 634. 752. Function d. Kalkes bei Keimpflanzen der Feerbohne 682.
- Büttinger, C., Zur Kenntniss des Zusammenhangs zwischen Bi- u. Tri-derivaten d. Benzols 374. Ueb. Brenztraubensäure 713. 957. Entgegnung auf Ira Remsen's Bemerkung 878. 994. Zersetz. d. brenztraubensauren Bariums durch Kochen mit H_2O 1583. Ueber die Uvitonsäure 1585. Ueber d. Tricarbonsäure, entstanden durch Schmelzen von Sulfo-*para*-brombenzoesäure mit NaCO_3H 1587.
- Bogusch, O., Eine neue Bildungsart d. Aldehyde 164.
- Bondonneau, I., Amylogen (löslicher Stärke) 438.
- Bong, G., Einwirkung v. KCy auf d. saure Lösung eines Kupfersalzes 262. Ueb. Ferrocyanverbindungen 1362.
- Borden, J. G., s. u. Pat. 781.
- Borns und Mundelius, Bromsulfo-benzolsäuren 1071.
- Borodin, A., Ueb. Nitrosoamarin 933.
- Bouchardat, G., Drehungsvermögen d. Mannits 132. Destillationsprodukt d. Kautschucks 904. 1197.
- Bourgeois, A. u. Schützenberger, P., Versuch C direkt mit H_2O zu verbinden 547. 548.
- Bourgoin, Einwirkung von Br auf Acetylenperbromid 184. 186. 344. Verwandlung des Perchloräthans in Perchloräthylen 548. Ueber Brom-tetrachloräthylen 932.
- Boussingault, Grenzgehalt d. Fe an C 545.
- Bowers, W. H., u. Fyfe, D. A., s. u. Pat. 273.
- Braham, P., Ein sonderbares Luftdruckexperiment 446.
- u. Gatehouse, J. W., Dissociation der HNO_3 446.
- Brain, W. B., s. u. Pat. 274.
- Brefeld, Oscar, Ueber einige Reagentien auf freien O und die Bedeutung desselb. für die Vermehrung der Hefezellen 421.
- Bremer, G. J. W., Ueber eine neue Apfelsäure (Vorl. Mitth.) 861. Ueb. d. optisch wirksamen Apfelsäuren 1594.

- Brenken, Oscar, Ueb. Chlorjod 487.
 Brewer, E. G., s. u. Pat. 1867.
 Bright, T., s. u. Pat. 1867.
 Brown, A., s. u. Pat. 175. 179. 1865.
 — C., s. u. Pat. 178. Die Theeplan-
 tagen Ostindiens 778.
 Brückner, Al., Ueb. Dinitroparatoluyl-
 säure aus Paratoluylsäure 1678.
 Brühl, J. W., Constitution der ganz
 substituirten Amido- und Phosphido-
 säuren 479.
 Brugnatelli u. Pellogio, Oxydation
 von S in Gegenwart von H_2O und
 $CaCO_3$ 71.
 Bruylants, Gustav, Darstellung d.
 acetylenartig. Kohlenwasserstoffe mit-
 telst d. Aldehyde $C_n H_{2n+1} CH_2 COH$
 406. Allg. Methode zur Darstellung
 acetylenart. Kohlenwasserstoffmittelst
 der Acetone $C_n H_{2n+1} CH_2 COCH_3$
 410. Einwirkung von HCl auf Va-
 leraldehyd 414. Ueber polymerisirte
 Aldehyde 414. Ueber d. Prod. der
 trocknen Destillat. d. Colophoniums
 1463.
 Büchner, E., Vorkomm. v. Diphenyl in
 Steinkohlentheeröl 22. Einige merk-
 würdige Zersetzungen d. Pararabrom-
 anilins 861.
 Burghard, A., Ueber Bibrombenzö-
 säuren 558.
 Buttleroff, A., Ueber Pentamethyl-
 äthol 165. Amylen 264. Verwand-
 lung einiger Kohlenwasserstoffe der
 Aethylenreihe in ihre Alkohole 1683.
 Milchsaft v. *Cynactum acutum* 1684.
 Byron, G. G. de Luna, s. u. Pat. 276.
- C.
- Cahours, A., Ueber die Wirkung
 einiger Jodide u. Chloride auf Sul-
 fide 825.
 — u. Demarcay, E., Kohlenwasser-
 stoffe, entstanden bei d. Destillation
 roher Fettsäuren 981.
 Cailletet, L., Einfluss des Druckes
 auf die Verbrennung 340.
 Carnelly, P., Einwirkung v. glühend.
 Cu auf $C_2 H_2 O$ und OS_2 -Dämpfe
 120. Tolyphenyl 1466.
 Carpeno, A., Tannimetrisches Ver-
 fahren 822.
 Casali, A., Chromgrün 72.
 Caspers, C., s. u. Pat. 175.
 Castelhas, J., s. u. Pat. 785.
 Caventou, E., Crotonylentetrabromid
 Cayley, E., Ueber die Anwendung
 mathemat. Bäume auf die Theorie
 chem. Verbindungen 1056.
 Cazeneuve, Catechin aus d. Maha-
 goniholz 828.
 Čech, C. O., Verhalten des Chloral-
 hydrats bei gleichzeitiger Einwirkg.
 von KCy u. $KCyO$ 1174.
 — u. Steiner, A., Ueb. Xanthogen-
 essigsäurediäthyläther 902. 1193. Ueb.
 Chlorbromessigsäure 1174.
 Champion, P. u. Pellet, Die Asche
 der Zuckerrübe 644. Aequivalenz d.
 Alkalien u. alkal. Erden in Pflanzen-
 aschen 981. Stickstoffgehalt d. Zucker-
 rüben 1856. Darstellung v. Schwefel-
 kupfer 1470. Zersetz. v. Chlor- u.
 Jodstickstoff 1470. Ueber Nitroci-
 tronensäure u. -stearinsäure 1471.
 Chancel, G., Untersuch. v. Wein 982.
 Chesebrough, W. H., s. u. Pat. 1863.
 Claesson, J. P., Ueb. die Phenyl- u.
 Aethylsulfacetsäuren u. daraus erhal-
 tene Sulfonverbindungen 120.
 Claisen, L., Z. Kenntniss d. Conden-
 sationsprodukte d. Acetons 1256.
 — u. Wallach, O., Ueb. d. Oxyda-
 tion einiger stickstoffhaltigen organ.
 Verbindungen 1287.
 Clark, A. M., s. u. Pat. 170. 172.
 173. 175. 781.
 Claus, Ad., (Mittheilungen aus dem
 Freiburger Univ.-Lab.) Ueber Azo-
 phenylen 37. 600. Ueb. einige neue
 Sulfoharnstoffverbindungen 41. Brenz-
 weinsäure aus Jodallyl 100. Ein-
 wirkung v. KCy auf organ. Halogen-
 verbindungen 101. Das Verhalten d.
 Citronensäure gegen Na 155. Ueber
 das Dioxychinon d. Chrysens (Chry-

- sezarin) 157. Einwirkung v. Anilin auf Dichlorhydrin 242. Destillationsprodukte des Chlorhydrinimids 244. Zur Kenntniss d. Oxyanthrachinons u. Alizarins 530. Ueber Schwefelverbindungen d. Isopropylreihe 532. Z. Hydrocitronensäurefrage 863. Einwirkung v. Natriumamalgam auf Citronensäureäther 866. Ueb. Dichlorbenzoesäure 948. Ueb. d. Oxydation der Weinsäure durch Silberoxyd in ammoniakal. Lösung 950.
- de Clermont, Ph., Ueb. Phenylsulfonharnstoff 1595.
- u. Ponomareff, Ueber Persulfocyansture 1194.
- Clermont, J., Wasserstoffsperoxyd in Pflanzensäften 981.
- Cleve, P. J., Zur Kenntniss der Erdmetalle 128.
- Cloëz, S., Das Fett der Körner des Tong-Yean 1354.
- Clowes, F., Ueber β -Aethylacetbernsteinsäureester 1208.
- Cole, G., Ueb. Benzselenaaldehyd 1165.
- Coemann, J. T., Destillationsprodukte von bituminösem Schiefer 778.
- Collet, A., und de Lavillasse, P., s. u. Pat. 784.
- Colls, F. W., s. u. Pat. 173.
- Colombo u. Spica, Darstellung von α -Toluylsulfamid 821.
- Commaille, A., Bestimmung u. Eigenschaften des Caffeins 1590.
- Coombe, J. C., s. u. Pat. 278.
- Conrad, M., Ueber Acetdichloressigester 1038.
- Coquillon, J., Ueb. Oxydation der Kohlenwasserstoffe durch glühende Metallspiralen 697. Electrolyse der Anilinsalze 1354.
- Corfield, Cloakenwasserverwerthung 1601.
- Corkran, J. A., s. u. Pat. 1864.
- Cossa, A., Analyse d. Gasteralks 906. Leucin neben Aspargin in d. Wicken-saft 1357.
- Crookes, W., s. u. Pat. 181.
- D.
- Damoiseau, A. E., s. u. Pat. 784.
- David, J., s. u. Pat. 1369.
- David u. Rommier, Best. d. CS₂ in Sulfocarbonaten 1194.
- Darvin, S. B., s. u. Pat. 169.
- Day, J. H. V., s. u. Pat. 1369.
- Deacon, H., s. u. Pat. 276. 277. 1364.
- Debray, H., u. Sainte-Claire-Deville, H., Rutheniumverbindungen 339. Spec. Gewicht d. Pt u. Iridium 1591.
- Debus, Die richtige Formel der Glyoxylsäure 272. Zers. d. Schiesspulvers beim Feuern 1600.
- v. Dechend, Fr., u. Wichelhaus, H., Einwirkung von Anilin auf Nitrobenzol 1609.
- Deering, W. H., Ammoniakbestimmung in H₂O 781.
- Déhérain, P. P., Ueber d. Keimproceß 1346.
- Déhérain u. Fremy, Ueb. d. Zuckerrübe 548.
- Delachanal u. Mermet, Bestimmung d. CS₂ in Sulfocarbonaten 1192. Platinverbindung ähnlich d. Cassiuspurpur 1358. Apparat zur Erzeugung elektrischer Funken 1468.
- Delatot, S. L., s. u. Pat. 277. 1365.
- Demarcay, E., Titansäureäther 75. Ueb. d. Angelikasäuredibromid 830.
- u. Cahours, A., Kohlenwasserstoffe, entstanden bei Destillation roher Fettsäuren 981.
- Demole, E., Reaction d. Aethylenbromids auf verd. C₂H₄O in Gegenwart d. essigs. Glycoläther 4.
- Dentith, T., s. u. Pat. 278.
- Deville H. St. Claire und Debray, H., Rutheniumverbindung. 339. Spec. Gew. v. Platin u. Iridium 1591.
- Dianin, Darstellung d. Dithymols 166. Darstellung d. Oxyasphyliens 166.
- Ditte, A., Bestimmung der Borsaure 341. 342. Löslichkeit von NaNO₃ in H₂O 699

- Dixon, J. A., s. u. Pat. 274.
 Domeyko, Tellursilber u. Tellurblei v. Chili 1362.
 Donath, Eduard, Ueb. d. invertiren den Theil d. Hefe 795.
 van Dorp, W. A., u. de la Harpe, H., Einwirkg. erhitzten Bleioxyds auf Fluoren 1048.
 Dufrené, H. A., s. u. Pat. 1363.
 Dujardin-Beaumez u. Audigé, Toxische Wirkungen d. Gährungsalkohole 1345.
 Duncan, J. T., s. u. Pat. 1366.
 Durin, Werthbestimmung d. Zuckerrüben 1346. Einfluss v. Salzen auf d. Krystallisation v. Rohrzucker 1361.
 Durruell, E., Darstellung v. Binitronaphtalin; Reaction auf Zucker; Ueb. Tabak u. ü. Alfa 1470.
 Durruth, L. O., und Lissagaray, H. P., s. u. Pat. 166.

E.

- Ebell, P., Ueber Mononitrobenzonaphthylamide, Dinitrobenzonaphthylamid u. Abkömmlinge 562.
 Ebert, Untersuchung eines Leichenwachses 775.
 — u. Weith, W., Constitution d. Tetraphenylmelamins 774. 912.
 — u. Merz, V., Vorl. Mitth. (Ueber Naphtalindisulfosäure) 971.
 Ebstein, W., u. Müller, J., Einfluss von Säuren u. Alkalien auf d. Leberfermet 679.
 Ellis, A. W., s. u. Pat. 172.
 Eltekoff, A., Umwandlung d. Bromisobutyls in tertiär. Brombutyl 263. Vorl. Mitth. (Ueb. Bromisobutyl) 1244.
 Eghis u. Petrieff, Einwirkung von Natriumalkoholat auf d. neutral. Aether mehrbasischer Säuren 264. Darstellung v. Bromoxybuttersäure 265.
 Egli, W., Darstellung v. Benzoldisulfosäure 817.
 Ehrlich, L., Ueber Benzylacetessigester 1035.

- Emmerling, Oscar, Einige Verbindung. d. Parachlorbenzoesäure (Chlordracylsäure) 880.
 Engel, R., Verbindung von Kreatin mit Hg O 546. Ueb. Glycocolle u. ihre Derivate 699. 1597. Ueb. Taurin 880. Ueb. Cyanamide 1194.
 — u. Vilmain, Dichte des Leucins 1363.
 Engler, C., Bildungsweise d. Triphenylbenzols u. über d. Produkte der Einwirkung v. PCl_5 auf Acetophenon 394.
 — u. Volkhausen, L., Ueb. Nitro- u. Amidoderivate d. Benzanilids 34.
 Ercolani, G. B., u. Selmi, F., Wasserstoffentwicklung d. Pflanzenorganismen 906.
 Eremeeff, Vorkommen von AgJ im südl. Ural 264
 Etard, A., Ueb. einige Reactionen d. Chromoxydsalze 824.

F.

- Fairley, T. J., Wasserstoffsperoxyd enthaltende Mineralsäuren lösen Ag, Au u. Pt 1600.
 Falk, F. A., Die Chlorbestimmung im Urin 12.
 Fearn, T., s. u. Pat. 172.
 Feil, Ch., u. de Luynes, V., Ueb. gehärtetes Glas 1353.
 Fenton, J., s. u. Pat. 784.
 Field, F. u. Smith, A., s. u. Pat. 782.
 Filden, W. A., Wirkung von Chlornitrosyl auf Terpentin 549.
 Filoti, M., Ein Kupferglycosat 441.
 — u. Paternò, Einwirkung v. Kaliumcymolsulfat auf KCy 442.
 Fischer, E., Ueber die Einwirkung der conc. H_2SO_4 auf Cörolignon u. Hydrocörolignon 158. Ueb. aromat. Hydrazinverbindung. 589. 1005. 1041. Ueb. d. Hydrazinverbindungen der Fettreihe 1587.
 — O., Ueb. Methylantracen u. Verbindung desselb. 675.

- Fischer, E. und Liebermann, C., Ueb. d. Umwandlung v. Oxyanthraquinonen in einander 974. Ueber Chrysophansäure und deren Amide 1103. 1105.
- Fittica, E., Ueber Azobenzoësäure, eine vierte Mononitro- u. eine fünfte Dinitrobenzoësäure 252. 710. 741.
- Fittig, R., Reduction d. Parabromnitrobenzols mit Sn u. HCl 15. Ueb. das aus dem Mesitylen entstehende Chinon 16. Bemerkung zur Abhdlg. auf S. 672. 755.
- Rudolph, u. Mager, Ernst, Zur Entscheidung derstellungsfrage in d. aromatischen Gruppe 362.
- Fitz, A., Ueb. Binitrosoresorcin 631. Ueb. alkoholische Gährung durch d. Schimmelpilz *Mucor racemosus* 1540.
- Fitz-Gerald, D. G., s. u. Pat. 177.
- u. Molloy, B. C., s. u. Pat. 1364.
- Flawitzky, Amylen aus KHO und C₂H₁₁J 263.
- Floury, G., Inversion d. Rohrzuckers 1346.
- Flight, W., Trennung d. Phosphorsäure von Thonerde u. Eisenoxydul 764.
- Fletcher, A. E., s. u. Pat. 176.
- Flückiger, F. A., Zers. d. weissen Präcipitats durch Jod 1619.
- Forbes, G. H., s. u. Pat. 177.
- Fordos, Auffindung von Pb in Verzinnungen 544. 548.
- Forst, O. u. Zincke, Th., Ueber Körper d. Hydrobenzoinreihe 797.
- De Franchis u. Pisati. Ausdehnungscoefficient von P 70.
- Froestone, J. W. u. Humphris, J., s. u. Pat. 181.
- Freire, D., Titration von O 1347.
- Fromy u. Dehérain, Ueb. d. Zuckerrübe 543.
- Friedburg, L. H., Ueb. CS₂, 1616.
- Friedel, Ch., Trennung v. Eisenoxyd u. Titansäure 344. Verschiedene Löslichkeit verschiedener Flächengattungen desselben Krystalles 548. Ueb. die Chlorsubstitutionsprodukte d. Methyloxyds 548. 642. 777. 1198. 1347. Chloralrückstände 642.
- Friedel, Ch. u. Gaérin, J., Chlor- u. Stickstoffverbindungen des Titans 1592. 1596.
- Friese, P., Einwirkung v. salpeters. Diazobenzol auf Natriumnitromethan 976. Zur Kenntniss d. gemischten Azoverbindungen 1078.
- Fudakowski, H., Zwei aus d. Milchsücker entstehende Zuckerarten 599.
- Fuchs, F., Ueb. Nitrosonaphtol 625. 1022.
- Fyfe, D. A. u. Bowers, W. H., s. u. Pat. 273.

G.

- Gabriel, S., Ueb. Ammelid u. Melanurensäure 1165.
- Gaess, Franz, u. Hell, Carl. Einwirkung d. K₂CO₃ auf Amylaldehyd 369.
- Galcer, E., s. u. Pat. 168.
- Gallico, A., s. u. Pat. 1369.
- Garton, W., s. u. Pat. 1366.
- Gatehouse, J. W., u. Braham, P., Dissociation der HNO₃ 446.
- Gautier, A., Coagulation des Blutes 700. 826. 1353. Ueb. As im Organismus 1195. 1349. 1351.
- Gegerfeld, Das erste Anhydrid des Glycerins 136.
- Géllis, A., Einwirkung von Na₂S₂ auf CS₂, 1351.
- Gerber, Milchanalyse 439.
- Gerlich, Gust., Ueb. Isopropyl und Allylrhodanfir 650.
- Gernes, D., Uebersättigte Lösungen von Gasen u. Flüssigkeiten 74.
- Gerstl, R., Correspondenzen aus London 119. 137. 266. 443. 549. 763. 778. 830. 1465. 1597. Faradayfeier 443. Copley Medaille d. Royal Society 1467.
- Gessert, T., u. Auerbach, G., s. u. Pat. 1369.

- Giesel, F., u. Liebermann, C., Ueb. d. Constitut. d. Chrysanthinsäure u. u. über d. Chrysanin 1648.
- Gillmann, A. W., u. Spencer, S., s. u. Pat. 274.
- Girard, A., Rohstoffe zur Papierfabrikation 487.
- u. de Luynes, V., Das Rotationsvermögen d. Saccharose 826.
- Ch., u. Willm; E., Ueb. Diphenylaminblau 1195.
- A., u. Morin, H., Ueber französ. Schwefelkiese 1345.
- Giraud, Pflanzenschleime 340.
- Gladstone u. Tribe, Wirkung des Cu-Zn-Elements auf CHCl_3 , CHBr_3 , CHJ_3 , 549. Wasserzersetzung durch vereinte Wirkung von Aluminium u. dessen Haloidsalzen 830.
- Glassner, H., Parajodsulfitoluole 560. Parajodbenzoesäure u. Abkömmlinge 562.
- Glenard, A., Darstellung d. Emetins 1198.
- Gnehm, R., Correspondenzen aus Zürich 769. 816. 976. Ueb. Derivate d. Diphenylamins 925. 1040.
- Godeffroy, R., Einige neue Salze u. Reactionen d. Rubidiums u. Caesiums 9.
- Göpner, C., Ueber das sogenannte Chlorhydrat 287.
- v. Gorup-Besanez, weitere Beobachtungen über diastatische u. peptonbildende Fermente im Pflanzenreich 1510.
- Goslich, C., Ueber Bromsulfobenzoesäure 352. 1068.
- Grabowski, J., Ueber Chloralid und unlösl. Chloral 1433. Ueb. d. Einwirkg. v. Cl auf Aceton 1438.
- Grabowsky, N. und Sayzeff, A., Ueb. Derivate d. norm. Butylalkohols 1682.
- Graebe, C., Reduction einiger arom. Verbindungen mit HJ und P 1054.
- Graeff, Fr., und Michaelis, A., Ueber arom. Phosphorverbindungen 922. 1304.
- Grassi, E., Bestimmung des Gerbstoffs im Wein 257.
- Gray, P., s. u. Pat. 174.
- Grete, E. A., Ueber Metabromtoluol 565.
- u. Züller, Th., Kallumxanthogenat als Mittel gegen Phylloxera 802.
- Griess, Peter, Ueber kreatinartige Verbindung aus der aromatischen Gruppe 221. 322. Ueb. Nitrobenzoesäure 526. Ueb. Cyanphenylalkohol 859. Neue Bildungweise des Metacyananilins 860. Ueb. eine neue Synthese d. Botafins 1406.
- Griffin, C., Graphittiegelunterstützung 764.
- Grimaux, E., Ueber die Uroide der Bronztraubensäure 75. Einwirkung von Harnstoff auf Asparagin 545. 548. 1352.
- Guareschi, J., Einwirkung v. Harnstoff auf Guanidin 1199.
- Gürcke, O., Reindarst. d. Bromacetanilids 1114.
- Guérin, J., u. Friedel, Ch., Chlor- u. Stickstoffverbindungen des Titans 1592. 1596.

H

- Haarmann, W., s. u. Pat. 1367.
- Haarmann, W., u. Tiemann, F., Quantit. Bestimmung d. Vanillins in d. Vanille 1115.
- Hahn, H., s. u. Pat. 276.
- Harcourt, A. G. Vernon, s. u. Pat. 181. Bestimmung des CS_2 im Leuchtgas 1599.
- Hardy, E., Pilocarpin, neues Alkaloïd 1594.
- Hargreaves, J., u. Robinson, T., s. u. Pat. 167.
- Harrison, J., s. u. Pat. 1369.
- Hartley, J., u. Rawstorne, S., s. u. Pat. 1863.
- Hartley, W. N., Quantitative Bestimmung v. Eisen in seinen Erzen 446. Wirkung v. Wärme auf Absorptionsspectra und Constitution von Salz-

- lösungen 765. Flüssige CO_2 in
in Höhlungen von Mineralien 1599.
- de la Harpe, H., u. van Dorp, W.
A., Einwirkung erhitzten Bleioxyds
auf Fluoren 1048.
- Haseltine, G., s. u. Pat. 169. 177.
179 181. 273. 783
- Hassenpflug, H., Ueb. die Oxydation
des Nitrobenzols 712.
- Hauberg, H. W., s. u. Pat. 181.
- Hausmann, O., Ueb. d. β -Naphtho-
säure 1505.
- Hautefeuille, P., u. Troost, L.,
Auflösung von H in Ni, Co, Fe und
manganhaltigem Gusseisen 544. 546.
Kohlenstoffverbindungen von Fe und
Mn 641. Siliciumeisen und Silicium-
mangan 1349.
- Hayduck, M., Eine neue Amidosulfo-
toluolsäure 376.
- Heintz, W., Ueber die Zersetzbarkeit
des Diacetonamins 89.
- Hell, Carl, u. Gäss, Franz, Ein-
wirkung von K_2CO_3 auf Amylaldehyd
369.
- Helms, A., Ueb. einige Derivate der
Lormal. Oenanthylsäure 1167.
- Hemilian, V., Vorkommen v. $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$
im rohen Holzgeiste 661. 768. Re-
duction des Dinitrophenols 768.
- Hempel, C., Ueb. die Oxydationspro-
dukte des Terpens 20. Terpenylsäure,
ein neues Oxydationsprodukt des
Terpentinöls 357.
- W., Beitrag zur Beurtheilung der
Salicylsäurefrage 1657.
- Henninger, A., Correspondenzen aus
Paris 73. 132. 182. 259. 338. 435.
542. 640. 696. 776. 824. 908. 980.
1191. 1344. 1361. 1468. 1590. Ueb.
krystallisirtes Glycerin 643.
- Henry, L., Propargylverbindungen 398.
Additionsprodukte des Allylamins 399.
Ein neuer Kohlenwasserstoff C_7H_{12} ,
400. Ueber die Constitution der
Citronensäure 548. Ueb. Propylen-
monoehlorhydrin 1468.
- Hercz, M., Oxydation d. Ketone 1021.
- Herrmann, F., Ueb. Succinylbernstein-
säureester 1039.
- Herzen, A., Aufbewahrung rohen
Fleisches mittelst Borsäure 822.
- Heumann, K., Einwirkung von Kup-
fersulfür auf AgNO_3 534. Zur
Theorie der Flammen 745. 952.
- Heymer, Th. u. Wallach, O., Zur
Kenntniß der phenylirten Phosphor-
säuren 1235.
- Heyne, Hermann, Einwirkung von
 HCl auf Ketone und Bildung des
Triphenylbenzols 230.
- Hilger, A., Vorkommen des Lithiums
in den Sedimentgesteinen 335.
- Hinrichs, G., Constitution des Ben-
zols 74.
- Hlasiwetz, H., Identität von Pyro-
gentisinsäure und Hydrochinon 684.
Nekrolog auf Fr. Rochleder 1702.
- Hodges, J. F. W., s. u. Pat. 175.
- van't Hoff, J. H., Bemerkung zur
Arbeit Petrieffs über Dibrommalon-
säure 355. Structurformeln im Raume
439.
- Hoffmann, Meinh. u. Wallach, O.
Einwirkung von PCl_5 auf substituirte
Amide einbasischer Säuren 313. 1567.
- Hoffmark, B., s. u. Pat. 781.
- Hofmann, A. W., Notiz über Mesidin
61. Ueber das Rosin 62. Zur Kennt-
niß des Buchenholztheeröls 66.
Einige Bemerkungen über Senföle
105. Constitution der Fulminate 549.
Freiwerden von 1 Vol. O beim Ab-
sorbiren von 2 Vol. Cl in Fällen wo
O durch Cl ersetzt wird 549.
- Homann, F. W., Ueb. Quercit 1039.
- Holst, N. O., Cyanverbindungen des
Platins 124.
- L'Hôte u. Bergeron, Nachweis des
Cu im normalen Organismus 183.
- Houghton, F. B., s. u. Pat. 172.
- Howe, H., Ueb. einige Neu-Schottland-
Mineralien 781.
- Hübner, H., Mittheil. aus d. Göttinger
Univ.-Lab. Zur Abwehr 568. Bemerk-
kung zur Bemerkung v. L. Pfundler

806. Zur Geschichte d. isomeren Benzolverbindungen 807. Ueb. die Vertretbarkeit d. Wasserstoffatome im Benzol 878. Ueber zwei Nitrosalicylsäuren und ihre Verwendung zur Bestimmung d. Natur d. H-Atome im C_6H_6 1215.
- Hübner, H. u. Rudolph, C., Ueber Nitranilide u. deren Verhalten gegen H 471.
- u. Wiesinger, H., Wirkung einer schwachen Säure auf das Salz einer stärkeren 466.
- Huggenberg, C., Ueber α -Aethylacetbernsteinsäureester 1209.
- Hughes, E. T., s. s. Pat. 169. 278 1368.
- Humphris, J. u. Freestone, J. W. s. u. Pat. 181.
- Hunt, B., s. u. Pat. 785. 1367.
- Husson, C., Reactionen d. Hämoglobins 1355.
- Hutchinson s. u. Pat. 276.
- Huth, Th., u. Wallach, O., Einwirkung von PCl_5 auf Amide der Sulfosäuren 317.
- I.**
- Inostranzeff u. Mendelejeff, D., Die Lagerstätten des Sphärosiderits 262.
- Isambert, Reduction von $AgNO_3$ durch Uranoxydul 697.
- J.**
- Jackson, C. Loring, Ueb. Methyl- und Benzylmonoselenid 109. Ueber Benzylselenocyanat 321. Ueber eine neue Base aus dem Nachlauf des Anilins 968. Ueber die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Acetanilid 1170. Ueber die Derivate des Tribrombenzols aus Tribromanilin 1172.
- und Lowry, Woodbury, Ueber substituirte Benzylverbindungen 1672.
- und Oppenheim, A., Zwei Derivate des Quecksilbermercaptids 1032.
- Jacobsen, Oscar, Ueber eine krystallisirte Modification des Dichloraldehyds 87. Ueber propylhaltige Homologe des Mesitylens 1258. Zur Synthese des Cumols 1260.
- F., s. u. Pat. 180.
- G., Ueber Phenylphosphorsäure u. Chloride ders. 1519.
- Jäger, C., Ueber Nitrosophenol 894. Ueb. d. Azophenol 1499.
- und Baeyer, A., Ueb. die Amide des Diazobenzols 148. 898.
- Jaffe, M., Ueb. Urocaninsäure 811.
- Jahn, Hans. Ueb. einige Derivate des secund. Octylalkohols 803.
- Janczek, G., Electrolyse von H_2O und KHO 1018.
- Jannasch, Paul, β -Tetramethylbenzol (isomer mit Duro) 355.
- Janowsky, J. V., Zur Kenntniss des Cronstedtits 939. Zur Kenntniss d. Arsenverbindungen 1636.
- Jazukowitsch, N., Ueber die Wirkung von O auf Steinkohle und Paraffin 768.
- Jean, E., Darstellung der Wolframsäure 1192. Guanoverfälschung 1346.
- Jensen, P., s. u. Pat. 170.
- Johnson, J. H., s. u. Pat. 171. 174. 180. 275. 1363. 1366. 1367.
- G., Zersetzung der Stearinsäure bei Destillat. unter Druck 1465.
- Jolin, S., Ueber Cerium und dessen Verbindungen 129.
- Joly, A., Niobsäure und Tantalensäure 1350.
- Jones, J., s. u. Pat. 168.
- K.**
- Kämmerer, H., Ueb. einige Abkömmlinge d. Citronensäuren 732. Ueber die Einwirkg. d. Carbonsäuren auf Aethylacetester 740.
- Kajander, N. und Mendelejeff, D., Ausdehnungcoefficient d. Luft 1681.
- Kamonsky u. Lund, Eisenerze 263.
- Kammerer, F., Erstarrungspunkt von $SbCl_5$ 507.

- Kammerer, F. und Michaelis, A., Ueber aromat. Phosphorverbindungen 1306.
- Kanonnikoff, J., und Sayzeff, A., Ueb. Diallylcarbinol 1682.
- Keene, J., s. u. Pat. 167.
- Kelbe, W., Ueb. Nitrobenzotoluidine u. die Einwirkung von H. auf dies. 875.
- Kenyon, H., und Swindells, J., s. u. Pat. 788.
- Kern, C., Reaktionsprodukte von Na auf CHCl_3 541. Fabrication von Methylanilin 771. Reaction auf Gold 1684.
- Kieselinsky, Ueb. Chlorsulfobenzol-säure 1070.
- Kimich, C., Einwirkung aromatischer Amine auf Nitrosophenol u. Nitrosodimethylanilin 1026.
- King, F. J., s. u. Pat. 180.
- Kingzett, C. T., Unterchlorigsaurer Kalk aus Bleichkalk 446.
- Klinger, H., Einwirkung von PCl_5 auf Phenylloxaminsäureäthyläther 310.
- Klippert, L., Einwirkung von Fluorsilicium auf Natriumäthylat 713.
- Klobukowski, L., und Nütling, E., Ueb. Rußgallussäure 819. 931.
- Knab, D. C., s. u. Pat. 180. 1863.
- Kühler, H., u. Aronheim, B. Ueb. eine neue Synthese des Phenylisobutans 509.
- Kürner, Georg, u. Laubenheimer, Aug., Ueber Chlornitroanilin 224.
- W., Constitution des Benzols 1200.
- Koken, J., und Birnbaum, K., Untersuchung einer sauer reagirenden Flüssigkeit aus dem Uebersteiger d. Vacuumapparates einer Rübenrothzuckerfabrik 83.
- Kopfer, F., Wirkung verdünnter Mineralsäuren auf Bleichkalk 780.
- Kopp, Ad., Ueb. Nitrosodiäthylanilin 621.
- E., Bestimmung d. Halogene in organischen Verbindungen 769. Untersuchung des Chlorzinks 771. Türkischrothfärberei 976.
- Krafft, F., Zur Bildung von Bromsubstitutionsprodukten 1044.
- und Merz, V., Vorl. Mitth. (Chlorkohlenstoffe) 1045. Ueb. Reaktionsverhältnisse einiger Kohlenwasserstoffe bei durchgreifender Chlorirung 1296.
- Kretzschmar, Alfred, Einwirkung von Acetylchlorid auf Urethan und Oxamethan 103. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Urethan u. Oxamethan 104.
- Kreusler, U., Verhalten des Rohrzuckers unter dem Einflusse des Lichts 93.
- Kühne, W., Indol aus Eiweiß 906.
- Kühnemann, Gotthold, Das Vorkommen krystall. Zuckers in den Cerealien u. d. Keimungsprocess 202. Untersuchung der ungekeimten Gerste auf Zucker und Dextrin 387.
- Kuhlberg, A., Correspondenzen aus St. Petersburg 164. 262. 434. 539. 593. 706. 1680.
- Kuhlmann, F., s. u. Pat. 167.
- Kundt, A., und Warburg, E., Ueb. d. spec. Wärme d. Quecksilbergases 945. Erwiderung auf die Notiz des Hrn. Naumann in Heft 14, S. 1063. 1514.
- Kurbatoff, A., und Beilstein, F., Ueber Metadichlorbenzol 165. Verschiedene Benzolderivate 693. Ueb. m-Chlornitrobenzol 1417. Ueb. Di- und Trichloranilin 1655. 1684.
- Kusanzoff, G., Einwirkung von HJ auf Aceton u. d. Phoron 435.
- Kusmitzky, Einwirkung von Silberoxyd auf Li Cl, Li Br u. Li J 263.
- Kutscheroff, M., Einwirkung von Kaliumacetat auf Bromvinyl 1684.

L.

- Ladenburg, A., Ueber isomere Bisubstitutionsderivate des Benzols 535. 853. Derivate von Diaminen 677. Constitution von C_6H_6 1209. Polemisches u. Theoretisches 1666.

- Lako, W. R., s. u. Pat. 177. 179. 783. 1365.
- Landauer, J., Eine Standvorrichtung für's Löthrohr 877. Gebläse hierzu 1476.
- Landolph, Fr., Ueb. einige neue Derivate d. Anisessenz 1193.
- Landolt, H., Nekrolog auf Fr. Wilh. Hasenclever 703.
- Al, u. Weith, W., Zur Synthese aromatischer Säuren 715.
- Lange, H., Einwirkung von $P Cl_3$ auf Toluol 502.
- und Michaelis, A., Ueber arom. Phosphorverbindungen 1313.
- Larkin, H., s. u. Pat. 172.
- Laubenheimer, Aug., Eine Reaction des Phenanthrenchinons 224. Ueber Metachlornitrobenzol u. einige gechlorte Azoverbindungen 1621.
- und Körner, Georg, Ueb. Chlornitroanilin 224.
- de Lavillasse, P., und Collet, A., s. u. Pat. 784.
- Lawrenowitsch, G., Das Pinakon $C_8 H_{12} O_2$ 767.
- Lebedeff, A., Polymerisirung d. Amylens 767. Ueber die synthet. Pyroweinsäure 1633.
- Lecco, M., und Meyer, Vict. Constitution der Ammoniumverbindungen und des Salmiaks 233. 769. 936.
- Le Bon, G., Ueber defibrinirtes Blut 1356.
- Leclerc, A., Keimen der Gerste 73. Gase beim Keimprocess 1354.
- Lecoq de Boisbaudran, Chromalaunlösungen 184. 259. 543. Ungleiche Wirkungen verschiedener isomorpher Substanzen auf dieselbe übersättigte Lösung 543. 547. Verschiedene Löslichkeit verschiedener Flächengattungen desselben Krystalles 644. 828. Entdeckung des Galliums 1355.
- Ledoux, A., und Biedermann, R., Ueber Mesitol 57. 250.
- Leight, J., s. u. Pat. 177.
- Lemoine, G., Chemisches Gleichgewicht zwischen H und J in Gasform 544. 642.
- Lenz, Ueber Bromsulfobenzolsäuren 1066.
- Leppert, W., u. v. Rakowsky, P., Ueber Hydrochinoncarbonsäure 788. Berichtigung hierzu 976.
- Lescoeur, H., Einwirkung der Essigsäure auf Formiate 343. 344. Kreisende Bewegung gewisser Salze auf der Wasseroberfläche 1363.
- Letnli, A., Einwirkung von Jod auf Schwefelharnstoff 767.
- Lieben, Ad., Mittheilungen aus dem Univ.-Lab. zu Wien 1017.
- Lieber, C., Ueb. Sodafabrication 49.
- Liebermann, C., Zur Identität von Cörolignon und Cediret 69. Ueb. Trimethylhexaoxyphenyl 249. Ueber Nitronaphtol 659. Ueb. Emodin 970. Ueber Orcein 1649.
- und Palm, F., Ueber Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Pikrinsäureabkömmlingen 377.
- und von Rath, G., Anthracen- u. Anthrachinoncarbonsäure 246.
- und Troschke, H., Ueb. die Einwirkung von NH_3 auf Alizarin 379.
- und Fischer, O., Ueber die Umwandlung von Oxyanthrachinonen in einander 974. Ueb. Chrysophansäure und deren Amide 1102. 1105.
- und Scheiding, Fr., Ueb. d. isomere β -Naphthylamin 1108.
- und Giesel, F., Ueb. d. Constitution d. Chrysamminsäure u. üb. das Chrysazin 1643.
- Limpricht, H., Mittheilungen aus d. Univ.-Lab. zu Greifswald: Dinitrosulfobenzolsäure 289. Ueb. vier isomere Bromsulfobenzolsäuren 822. 799. Löslichkeitsbestimmungen 350. Ueb. Nitrosulfobenzolsäure 481. Ueb. Amidosulfobenzolsäuren 454. 1065. 1429.
- und Berndsen, A., γ -Amidosulfobenzolsäure 457.

- Lindbom, C. G., Trimetaphosphorsäure 122.
- Linnemann, Ed., Zur Feststellung d. Lagerungsformel der Allylverbindungen und d. Acrylsäure: I. Umwandlung d. Acrylsäure in Milchsäure 1095. II. Die Oxydationsprodukte des Acroleinbromids durch HNO_3 1097.
- Lisenko, K., Aschenbestimmung von schwed. Papier 264.
- Lissagaray, H. P. und Durruth, L. O., s. u. Pat. 166.
- Locher, J. u. Meyer, Vict., Neue Bildungsweisen des Hydroxylamins 215. Einwirkung d. Säuren auf nitrirte Fettkörper 219. Verhalten des Dinitropropans und der Acetylnitrosäure gegen Sn und HCl 769.
- Loidl, F., Einwirkung v. Cl auf Trimethylcarbinol 1017.
- Lorentz, C., Erwiderung (Darstellung des Stilbens) 1455.
- und Blumenthal, M., Vorläufige Mittheil. (Stilbenderivat) 1050.
- Lorin, Ameisensäurebereitung 326. Wirkung entwässerter Oxalsäure auf Alkohole 1351.
- Lossen, W., (Vorläufige Mittheilung) Molekulare Natur des Salmiaks und ähnlicher Verbindungen 47. Die reducirende Wirkung des Hydroxylamins 357.
- Louginin, Bildungswärme d. Kaliumsalze einiger Fettsäuren 343. Wärmetönung bei der Zersetzung einiger Fettsäurechloride durch Kali 488 und Fettsäurebromide durch H_2O 641.
- Lowry, Woodbury und Jackson, C. L., Ueber substituirte Benzylverbindungen 1672.
- Lubawin, N., Ueb. d. Glyoxalin 768. Veränderung d. Aldehyd-Ammoniaks an der Luft 1684.
- Lucas, E. F. R., s. u. Pat. 1365.
- Luchsinger, Physiologie und Pathologie des Glycogens 769, 773.
- Lüddens, H., Ueb. Diphenyl 870.
- Lund u. Kamensky, Eisenerze 263.
- Lungo, U. de, s. u. Pat. 279.
- Lussy, Robert, Einige Derivate des Tolyldiamins 291. 667. Ueb. Tolylencyanat und Tolylenulfocarbamid 776. Ueber ein neues, rein violette Ultramin 978.
- de Luynes, V., und Girard, A., Ueb. Rotationsvermögen d. Saccharose 826. Ueber geschmolzene Borsäure 1191.
- und Feil, Ch., Ueber gehärt. Glas 1358.
- Lyttle, W. A., s. u. Pat. 173.

M.

- Macagno, J., Bestimmung d. Glycerins u. d. Bernsteinsäure im Wein 257. Volumetrische Bestimmung d. Phosphorsäure m. Molybdänsäure 258.
- Mac Creath, David, Einwirkung d. Säureanhydriden auf Guanidin und dessen Derivate 388. 1181.
- Macintosh, J., s. u. Pat. 273.
- Mac Ivor, R. W. E., Fluorverbindung von As , P u. J , Darstellung v. Trijodantimon 1466.
- Mager, Ernst, und Fittig, R., Zur Entscheidung d.stellungsfrage in d. aromatischen Gruppe 362.
- Magnier, L., u. de la Source, Spaltung d. Harnsäure durch H_2O 777.
- Mallet, J. W., Achromatit, ein neues Blei-Molybdän-Arsenat v. Mexico 831. Neue Reactionen für Wolfram 831.
- Malligand, Alkoholbestimmung im Wein 698.
- Maly, Richard, Nekrolog auf Johann Gottlieb 448.
- Maquenne u. Millot, A., Phosphate u. Superphosphate 186.
- Markownikoff, W., Oxy Säuren der Fettsäure 165. Direkte Addition gewisser Verbindungen an ungesättigte organ. Körper 1362. Unterchlorige Säure 1468. Vorkommen d. Acetons im Harn 1683. Einwirk unterchlor. Säure auf Propylen 1683.

- Martin, A., Ruge, C., u. Biedermann, R., Untersuchung über den Harn Neugeborener 1184.
- Martinoff, A., Ueb. Dichlorpropylene 1318.
- Maskelyne, N. S., Andrews u. Chalkosiderit 763.
- Mathieu, E., u. Urbain, V., Coagulation d. Blutes 1353. 1593.
- Matsmoto, K. U., Ueber Phenylxyerotonsäure (Zimmtmandelsäure) 1144.
- Maumené, Analysen japan. Broncen 643. Ueb. Invertzucker 698. Verhalten frisch gekochter H_2SO_4 1361.
- Maxwell, Clerk, Dynam. Evidenz d. molekul. Structur d. Stoffes 266. 823.
- Mayer, Ad., Ueber Sauerstoffabscheidung aus Pflanzenheilen bei Abwesenheit von CO_2 1088.
- Medlen, R. W., s. u. Pat. 278.
- ter Meer, Edm., Ueb. Nitrosophenol 692. Ueb. Nitroäthan 793. Ueber Dinitroverbindungen d. Fettreihe 1580.
- Méhay, Eigenthümliche Zersetzung v. Kalium- u. Natriumalkoholat in Gegenwart v. Phosphat 1362.
- Meincke, Fr., Ueb. Benzanilid 564.
- Meister, O., Ueb. krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxyd 771.
- Meldrum, E., s. u. Pat. 179.
- Melkoff, P., Ueber die Dichte des Dampfes von JCl_3 490.
- Mendelejeff, D., Nekrolog auf M. Kirpitscheff 539. Ein neues Differentialquecksilberthermometer 539. Hydrat $NaCl + 10H_2O$ 540. Bemerkung zur Abhandlung Seite 576. 774. Ekaaluminium u. Ekasilicium 1680.
- u. Inostranzeff, Die Lagerstätte d. Sphärosiderits 262.
- u. Kajander, N., Ausdehnungscoefficient der Luft 1681.
- Mendelsohn, B., u. Tiemann, F., Zur Kenntnis des Holztheerkreosots 1136.
- Menschutkin, N., Ueber Succinimid 435. Salze der Dialursäure 766.
- Mercadante, M., Ueber Zucker- und Säuregehalt reifender Pflaumen 822. Umwandlung des Asparagins in den Pflanzen 823. Ueb. Eieralbumin 1357.
- v. Mering, J., und Baumann, E., Verhalten des Sarkosins im Organismus 584.
- u. Musculus, Eine neue Säure im Chloralharz 640. 662.
- Mermet, A., Kaliumnickelsulfocarbonat 1353.
- u. Delachanal, Bestimmung des CS_2 in Sulfocarbonaten 1192. Platinverbindung, ähnlich dem Cassiuspurpur 1353. Apparat zur Erzeugung elektr. Funken 1468.
- Merz, V., Ueber d. Titan 1294. 1566.
- u. Ebert, R., Vorl. Mitth. (Ueber Naphtalindisulfosäuren) 971.
- u. Scheinberger, K., Vorl. Mitth. (Benzonitril und Naphtonitril) 918. Ueb. arom. Nitrue 1630.
- u. Krafft, F., Vorl. Mitth. (Chlorkohlenstoffe) 1045. Ueb. Reaktionsverhältnisse einiger Kohlenwasserstoffe bei durchgreifender Chlorirung 1296.
- Meusel, E., Nitritbildung durch Bacterien 1214. Erwiderung auf die Berichtigung Traube's 1653.
- Mewburn, J. C., s. u. Pat. 179.
- Meyer Victor, Bemerk. zu Geuther's Abhandlung über Nitroäthan 29. 769. Darstellung v. Dibromnitropopon und Brompicrin 816. Ueb. Nitrobenzolsulfosäure 996. Löslichkeitsbestimmung 998.
- u. Locher, J., Neue Bildungsweise d. Hydroxylamins 215. Einwirkung d. Säuren auf nitrirte Fettkörper 219. 769. Verhalten d. Dinitropropans u. der Aethylnitrosäure gegen Sn und HCl 769.
- u. Lecco, M., Constitution d. Ammoniumverbindungen u. d. Salmiaks 233. 769. 936.
- u. Michler, W., Ueber Dicarbonsäuren aus Benzoldisulfosäure 672.
- u. Ambühl, G., Ueb. d. gemischten Azoverbindungen 751. 1073.

- Meyer, Lothar, Vorlesungsversuch zur Erklärung der Verdampfung ohne Schmelzung 1627.
- Meyer, Paul J., Ueber d. Einwirkung v. NH_3 u. $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ auf Monochlor-essigsäure und einige ihrer Derivate 1152. Ueb. d. Toluylglycocoll und seine Derivate 1158.
- Michaelis, A., Ueb. arom. Phosphorverbindungen 493. Ueb. Diphosphobenzol 499. Constitution der phosphorigen Säure 504. Ueber arom. Arsenverbindungen 1316.
- u. Graeff, Fr., Ueb. arom. Phosphorverbindungen 922. 1304.
- u. Kammerer, F., Ueber arom. Phosphorverbindungen 1306.
- u. Benzinger, E., Ueber arom. Phosphorverbindungen 1310.
- u. Lange, H., Ueb. arom. Phosphorverbindungen 1313.
- Michler, W., Vorl. Mittheil. üb. vierfach substituirte Harnstoffe 1664.
- u. Meyer, Vict., Ueber Dicarbonsäuren aus Benzoldisulfosäure 672.
- Mikulinsky, Alkoholgewinnung mittelst SO_2 264.
- Miller, J. A., s. u. Pat. 1364.
- Millot, A., und Maquenne, Phosphate u. Superphosphate 186.
- Mills, B. J. B., s. u. Pat. 178.
- Molloy, B. C., u. Fitzgerald, D. G., s. u. Pat. 1364.
- Montgolfier, Mono- und Dibromcamphor 187.
- Morgan, T. M., Ueber Aethylphenylacetylen 1597.
- Morgan, A., u. Sim, R., s. u. Pat. 171.
- Morin, H., u. Girard, A., Ueb. französische Schwefelkiese 1345.
- Morris, W., s. u. Pat. 172.
- Muck, F., Zur Aufklärung. (SO_2 in den gasförmigen Röstprodukten der Pyrite) 1283.
- Müller, J., u. Ebstein, W., Einfluss von Säuren u. Alkalien auf d. Loberferment 679.
- Muntz, A., Die Lebensprocessse einiger Schwämme 134. Verhalten der geformten und ungeformten Fermente gegen CHCl_3 776.
- Muir, J. S., s. u. Pat. 277.
- M. M. P., Bromnitrosyl u. Schwefelbrom 831.
- Mulder, E., Beitrag zur Kenntniss v. Derivaten d. Harnstoffs u. Guanidin. 1261. Ueber Uroxansäure u. Allantoxansäure 1291.
- Mundelius u. Borns, Ueber Bromsulfobenzolsäuren 1071.
- Musculus u. v. Mering, Eine neue Säure im Chloralhydrat 640. 662.

N.

- Nagai, N., u. Tiemann, F., Ueb. d. Einwirkung v. Essigsäureanhydrid auf Coniferin und einige Derivate dess. 1140.
- Naumann, A., Ueb. d. Wärmecapazität d. Gase, insbesondere d. Quecksilberdampfes 1063. Ueber Zersetzung v. Kalialösungen bei 100° 1630.
- Nencki, M., Bildung des Indols aus Eiweiss 336. 722. Ueb. d. N-Gehalt d. Frauen- u. Kuhmilch 1046. Ueb. d. Dampfdichte d. Indols 1517.
- Neubauer, C., Ueber die Erkennung mit Traubenzucker gallisirter Weine 1285.
- Nevole, M., Einwirkg. v. Zinkchlorid auf Butylalkohol 983.
- Newton, A. V., s. u. Pat. 170. 175. 275. 784.
- W. E., s. u. Pat. 278.
- Nienhaus, C., Verhalten d. Alizarins gegen salpetrige Säure 774.
- Nilson, L. E., Valenz d. seltenen Erdmetalle 657.
- Nötting, L., Zur Kenntniss d. Benzolsulfosäuren 594. 819. 979. 1091. Umwandlung derselben in Benzolcarbonsäuren 1110.
- u. Klobukowski, L., Ueb. Ruthergallussäure 819. 931.
- u. Wrzesinski, G., Ueber P. u. Orthoindolphenol 820.

- Norblad, J. A., Die Amphidsalze des Vanadiums 126.
- O.**
- Oechsner, W., Ueber Aethylpropylketon 1195.
- Ogliatore, Ueb. Cubebenöl 1357.
- L'Olivier, V., Ueber Natronsalpeter Südamerikas 1468.
- Oppenheim, A., u. Pfaff, S., Die Oxyvitinsäure und ihr Kresol 884. 1193. 1600. Der Schmelzpunkt der Anissäure 890. Berichtig. hierzu 976. — u. Jackson, O. L., Zwei Derivate d. Quecksilbermercaptids 1032.
- Oré, Blutcoagulation 1591.
- Orlowsky, Marjan, Einwirkung des Sulfurylhydroxychlorids auf Alkohole 322.
- Orr, J. B., s. u. Pat. 1366.
- Osipoff, Einwirkungen von H_2SO_4 auf Amylen 542. 1240.
- Owen, R., s. u. Pat. 1369.
- P.**
- Pabst, A., Harnanalysen 700.
- Page, F. J. M., Neuer Gasregulirapparat 1467.
- Palm, F., und Liebermann, C., Ueber Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Pikrinsäureabkömmlingen 377.
- Parkes, A., s. u. Pat. 176. 178.
- Parsons, P. M., s. u. Pat. 1368.
- Pasteur, Theorie der Gährungserscheinungen 338. Buttersäuregährung der *Elodea canadensis* 341.
- Paternò und Pisati, Ueber die Brechungsindices von Benzol, Cymol und Thymol 71. Die Acetyl- und Methyl-derivate d. natürlichen Thymols und Cymothymols 440. — und Fileti, M., Einwirkung von Kaliumcymolsulfat auf KCy 442. — und Spica, Paratolunitril aus Paratoluylsäure 441.
- Paulet, M., Veränderung mit $CuSO_4$ injicirter Eisenbahnschwellen. 73.
- Pawloff, D., Darstellung der Ketone 766.
- Peligot, E., Ueber die Salze der Zuckerrübe 133. 182.
- Pellagri, G., Darstellung von reinem KJ 1357.
- Pellet, H., und Champion, P., Asche der Zuckerrübe 644. Aequivalenz d. Alkalien u. alkal. Erden in Pflanzenaschen 981. Stickstoffgehalt der Zuckerrüben 1356. Darstellung von Schwefelkupfer; Zersetzung vor Chlor- und Jodstickstoff 1470. Ueb. Nitro citronensäure und Nitro-stearinsäure 1471.
- Pellogio u. Bruguatelli, Oxydation von S in Gegenwart von H_2O und $CaCO_2$ 71.
- Perkin, W. H., Ueber Dibromessig und Glyoxalsäure 188. Die richtige Formel der Glyoxylsäure 272. Ueb. Nitroullazarin 780. Bildung v. Cumarin, Cumarsäure u. s. w. 1599.
- Peaci, L., Rolle des Eisenoxyds bei der Salpeterbildung 259.
- Petrieff, W., Ueb. Dibrommalonsäure (Erwiderung) 730. — u. Eghis, Einwirkung v. Natrium-amalgam auf den neutral. Aether mehrbas. Säuren 264. Darstellung v. Bromoxybuttersäure 265.
- Petit, Hydratation der Stärke durch Diastase 1595.
- Pfaff, S., u. Oppenheim, A., Die Oxyvitinsäure und ihr Kresol 884. 1193. 1600. Der Schmelzpunkt der Anissäure 890. Berichtig. hierzu 976.
- Pfaundler, L., Bemerkungen zu der Abhandlung auf S. 466. 653. Verschiedene Löslichkeit verschiedener Flächengattungen desselben Krystalles 777.
- Phillips, J. A., Pseudomorphen v. d. Gestalt d. Orthoklas 778.
- Piccard, J., Ueber Binitrokresole 685. Schmelzpunktbestimmung 687. Umwandlung der Salicylsäure im Organismus 817.

- Pierce, Physiologische Wirkung von Hydrocotarin und Derivate desselben 1599.
- Pinner, A., Der Kohlenwasserstoff C_7H_8 , 898. 1232. Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Dichlorallylen 959. Ueber Chloracrylsäureäther. Entstehung der Malonsäure aus demselben 968. Ueb. Nebenprodukte bei der Crotonchloral Darstellung 1321. Mittheilung über Crotonchloral 1561.
- Pisati u. de Franchis, Ausdehnungscoefficient des P 70.
- u. Paternò, Ueber die Brechungsindices von Benzol, Cymol u. Thymol 71. Die Acetyl- u. Methyl-derivate des natürl. Thymols und Cymothymols 440.
- Piarse, E. E., s. u. Pat. 170.
- Plehn, F., Neues Verfahren zum Bestimmen d. N im Harn 582.
- Pollaci, E., Entstehung d. alkal. Sulfure in Mineralwässern 440. Directe Oxydation von S durch den O d. Luft 1198.
- Ponomareff, J., Einwirkung von NH_3 auf Persulfocyan 829. 905.
- u. de Clermont, Ueber Persulfocyan Säure 1194.
- Popoff, A., Oxydation der α -Oxybuttersäure 540. Einwirkung von Zinkmethyl auf d. Chloranhydrid d. Phenyllessigsäure 768. Isopropylhexylketon 1683.
- Post, J., Zur Frage der molekularen Umlagerungen 1547.
- u. Mehrrens, H., Eigenschaften d. Salze und der Aether d. isomeren Mononitro-, der mit α u. β bezeichneten Dinitrophenole und der Pikrinsäure 1549.
- u. Augustin, W., Zur Frage über den Einfluss von im Benzol vorhandenen Substitutionsbestandtheilen beim Eintritt neuer Gruppen 1557.
- Potilizin, A., Gegenseitige Verdrängung der Haloide 766.
- Prehn, A., Ueber die aus der Citraconsäure entstehende Crotonsäure 19. Ueber die aus der Mesaconsäure entstehende Crotonsäure 359.
- Prevost, E. W., Wirkung von Cl auf Acetamid 832.
- Franier, Einwirkung von Cl auf Isobutyljodid 904. 981.

Q.

Quinquand und Schützenberger, Buttersäuregährung 184.

R.

- Raab, A., Ueber einige Derivate des Cuminaldehyds 1148.
- Rabuteau, Ueber Magensaft 76. Toxische Wirkung der Gährungsalkohole 1862.
- Radominski, künstliche Darstellung von Monasit und Xenotim 183. 186.
- Radziszewski, Br., Ueber Desoxybenzoïn 756. Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Dibenzyl 758.
- Rahtjen, H., s. u. Pat. 782.
- v. Rakowski, P., u. Leppert, W., Ueber Hydrochinoncarbon Säure 788. Berichtigung hierzu 976.
- Rammelsberg, Verhalten des $KMnO_4$ beim Glühen und gegen ätzende Alkalien 232. Ein neues Mangansuperoxyhydrat 233.
- Ramsay, W., Natriumäthylthiosulfat 764.
- Rath, G. vom, u. Liebermann, C. Anthracen- und Anthrachinoncarbon Säure 246.
- Rautert, Aug., Darstellung schneeweisser Salicylsäure aus roher 537.
- Rawson, Sillar, Slater, Wilson, s. u. Pat. 181.
- Rawsthorne, S., u. Hartley, J., s. u. Pat. 1868.
- Ray, R. A., s. u. Pat. 178.
- Reichardt, E., Pararabin, ein neues Kohlehydrat 807. Die Wirkung verschiedener Oxydationsmittel auf lösliche Stärke 1030.

- Rembold, O., Ueber einige Abkömmlinge der Ellagsäure 1494.
- Reml, N., Darstellung des Dibromessigsäureäthyläthers 695.
- Remsen, Ira, Darstellung der Sulfobenzoësäuren (Bemerkung z. Arbeit S. 374) 878. Ueber die Produkte der Einwirkung von Kalium auf bernsteinsaures Aethyl 1408. Bildung der Paratoluylsäure aus Paratoluolsulfosäure 1412. Berichtigung, Oxydat. von Toluolsulfosäure 1414.
- und Southworth, M. S., Einwirkung von Ozon auf CO 1414.
- Rénard, A., Einwirkung von electrolytischem O auf C_2H_5O 132 auf Glycerin 1844. Oxydationsprodukte des CH_4O durch electrol. O 182.
- Reuter, F., Ueber Monoäthylendinaphtyldiamin 23.
- Reymann, S., Maassanalytische Bestimmung des Orcins in den Färbefechten des Handels 790. Vorkommen von $CHBr_3$ im käuflichen Br 792.
- Riban, J., Vergleichende Untersuchung verschiedener Camphene 824. 826. 829. 905.
- Richards, J., s. u. Pat. 1365.
- Riche, A., u. Bardy, Ch., Chemische Lichtstärke von Flammen 132. Bestimmung von CH_4O im C_2H_5O 697.
- v. Richter, V., Einwirkung von KCy auf halogensubstituirte Nitroverbindungen 1418. Ueber einige Substitutionsprodukte von C_6H_6 1425. Ueberführung von Amido- in Bromverbindungen 1428.
- Rilliet, A., und Ador, E., Constitution von C_6H_6 1286.
- Roberts, E. A. L., s. u. Pat. 169.
- C., s. u. Pat. 171,
- W. C., Goldprobirmethoden 1601.
- Robinson, T., s. u. Pat. 167.
- Robry, J., s. u. Pat. 180.
- Römer, H., u. Schunk, E., Eine neue Säure isomer mit Alizarin 1628.
- Kohrbeck, H., Ueber Alphamethyl-betaoxybuttersäure 1036.
- Rommier und David, Bestimmung d. CS_2 in Sulfocarbonaten 1194.
- Rosenstiehl, Krappfarbstoffe 186.
- Roth, G., Einwirkung von Cl auf Aethylidenoxychlorid 1017.
- Rowley, J., s. u. Pat. 279.
- Rudneff, W., Reduction d. Trichlormilchsäureäthers mit Zn und HCl 484.
- Rudolph, C., und Hübner, H., Ueber Nitranilide und deren Verhalten gegen H 471.
- Ruge, C., Martin, A., u. Biedermann, R., Untersuchungen des Harns Neugeborner 1184.
- Russel u. Rekestoff, Ausscheidung des Ag aus $AgNO_3$ durch H 165.

S.

- Sadtler, S. P., Ueb. eine neue Entstehungsweise d. Tartronsäure 1456.
- Sugumenny, A., Diäthylcarbobenzoesäure 265.
- Salet, G., Gegenwart der Jodsäure in d. jodhaltigen Wasserstofflampe 545.
- Salkowski, E., Bildung des Harnstoffs im Thierkörper 116.
- H., Ueber Nitrobenzoësäure 636. Ueb. d. Verhalten d. Sarkosins im Thierkörper 638. Ueber d. Usninsäure 1459.
- Salomon, F., Ueb. intermediäre Anhydridbildung bei chem. Processen 1506.
- Sayzeff, A., Ueb. Diallylcarbinol 1682.
- u. Grabowsky, N., Ueb. Deriv. d. norm. Butylalkohols 1682.
- u. Kanoanikoff, J., Ueb. Diallylcarbinol 1682.
- u. Wagner, E., Amylglycoll und Bromamylen 1682. Ueb. die Verwandlung d. Diäthylcarbinols in Methylpropylcarbinol 1682.
- Saur, R., Ueb. Methyläthacetessigester 1087.
- Schaer, Ed., Der hemmende Einfluss einiger Alkaloide auf organ. Oxydationsvorgänge 140.

- Schardinger, Fr., Ueb. Nitroderivate d. Anthraflavons 1487.
- Scheidung, Fr., Ueb. d. β -Naphthylamin 1651.
- Scheidung, Fr., u. Liebermann, C., Ueb. d. isom. β -Naphthylamin 1108.
- Schelnberger, K. u. Merz, V., Vorl. Mitth. (Benzonitril u. Naphtonitril) 918. Ueb. aromat. Nitrile 1630.
- Scheurer-Kestner, Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure 699, 776. Abnutzung der Platinapparate b. Concentr. der Schwefelsäure 1593.
- Schiff, H., Correctur der Kohlenstoffprocente älterer Analysen 72. Reduction der Molybdänsäure 258. Constitution des Chlorhydrats 419. Zersetzungsprodukte des Claus'schen Anilinderivates des Glycerins 442. Constitution des Benzols 1200. Siedepunkt d. Parakresols 1201. Rußgallussäure 1051. Zur chemischen Statistik 1360. 1542.
Correspondenzen aus Florenz 70. 257. 439. 821. 905. 1197. 1366.
- R., Ueb. d. Nitrosothymol u. dessen Derivate 1500.
- Schlösing, A., Ueber das NH_3 der Atmosphäre 184. Bestimmung des NH_3 -Gehalts der Atmosph. 183. Austausch v. NH_3 zwischen Luft und H_2O 1192.
- Schmidt, E., Einwirkung von H_2S auf Alkaloide 1267. Ueb. d. Aloin d. Barbados-Aloë 1275.
- Schnetzler, J. B., Einwirkung von Borax auf den Thier- und Pflanzenorganismus, auf Faulung u. Gährung 340.
- Schöne, E., Ueber d. Wasserstoffsuperoxyd d. Atmosphäre 164.
- Schrader, E., Zur Kenntniss d. Phenolsulfosäuren 759.
- Schraube, C., Ueb. Nitrosodimethylanilin 616.
- Schröder, H., Dissociationserscheinungen an d. Spaltungsfläche krystall. Hydrate 196. Volumeconstitution fester Körper 199.
- Schröder, B. und Weith, W., Ein neues Triphenylguanidin 294.
- Schrohe, A., Ueberführung des Allylens in Mesitylen 17. Einwirkung d. H_2SO_4 auf das Allylen 367.
- Schtschorbatschoff, Einfluss von NaCl auf Lösung v. Na_2SO_4 263.
- Schützenberger, P., Spaltungsprodukte d. Albumins 182. 185. 643. 826. Buttersäuregährung der *Elod- canadensis* 341.
— u. Quinquand, Buttersäuregährung 184.
— u. Bourgeois, A., Versuch C direct mit H_2O zu verbinden 547. 548.
- Schuller, A., u. Wartha, V., Ueb. d. Bunsen'sche Kiscalorimeter 1011.
- Schulze, E., u. Ulrich, A., Selenodiglycolsäure 773.
- Schumann, C., Ein Gährungsversuch 44.
- Schunk, E., und Römer, H., Eine neue Säure isomer mit Alizarin 1628.
- Schwarzenbach, Zur Chemie der d. Amidgruppe führend. Metallsalze 1231.
- Scott, G., s. u. Pat. 174. 784.
— H. P., s. u. Pat. 177.
- Sell, E. E. J., s. u. Pat. 276.
- Selmi, F., Reagentien auf Alkaloide 1198.
— u. Ercolani, G. B., Wasserstoffentwicklg. d. Pflanzenorganismus 906.
- Senhofer, C., Ueb. neue Naphtalinderivate 1486.
- Senhofer, C. u. Barth, L., Ueber Benzoldisulfosäure 754. Ueb. die Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Benzolsulfosäure u. Benzoldisulfosäure 1477.
- Sestini, F., Ueb. Acetylsantonsäure 821. Löslichkeit d. Eisenoxydphosphats 905.
- Setschenoff, Einwirkung von CO_2 auf Lösungen v. Natriumsalzen 640. 694.
- Schermann, J. E., s. u. Pat. 277.

- Sidot, Einwirkung des Lichtes auf CS_2 981.
- Siemens, C. W., s. u. Pat. 784.
- Siljeström, P. A., Ueb. d. Mariotte'sche Gesetz. Erwidrg. an H. Mendeljeff 576.
- Sillar, Rawson, Slater, Wilson, s. u. Pat. 181.
- Silva, R. D., Einwirkung v. Natriumalkoholat auf Monobromcamphor 261. Darstellung von Jodäthyl aus HJ u. Aether 904. Einwirkung v. HJ auf gemischte Aether 1859. 1469.
- Silvestri, O., Fe, N₂ auf Aetmalave 1356.
- Sim, R., u. Morgan, A., s. u. Pat. 171.
- Skraup, Zd. H., Ueb. lösliches Berliner Blau 1019. Einwirkung der Halogene auf Ferridcyankalium 1503.
- Smee, A. H., Ueb. gesunde u. ungesunde Milch 780.
- Smit, J. A. B., Ueb. d. Einwirkung d. schwefligsaure. Ammons auf Nitrobenzol 1442. Ueb. d. Einwirkg. v. Chlorschwefel auf Anilin 1445.
- Smith, L., Magnetische Eigenschaften des aus Meteorstein dargestellten Eisenoxyds 183. Analyse zweier Meteorite 904. Ueb. einen ausschliessl. aus Fe bestehenden Meteoriten 1192.
- T. J., s. u. Pat. 173.
- E., s. u. Pat. 279.
- A. u. Field, F., s. u. Pat. 782.
- s. u. Pat. 1368.
- Sokoloff, W., Bestimmung d. Blausäure bei Vergiftungsfällen 434.
- Sonnenschein, F. L., Umwandlung des Brucins in Strychnin 212.
- de la Source u. Magnier, L., Spaltung d. Harnsäure durch H_2O 777.
- Spence, P., s. u. Pat. 274.
- Spencer, W. H., s. u. Pat. 177.
- S., u. Gillmann, A. W., s. u. Pat. 274.
- Spica u. Paternò, Paratolunitril u. Paratolylsäure 441.
- u. Colombo, Darstellung v. α -Tolylsulfamid 821.
- Sprengel, H., s. u. Pat. 275.
- Stahlschmidt, Constitution d. Chlorkalks 869.
- Stafanelli, P., Zur Erkennung des Alkoholgehalts im Aether 439. Der mittlere Stickstoffgehalt der Hülsenfrüchte 439.
- Stenhouse, J., Wirkung von Cl auf Pyrogallol 780 s. u. Pat. 1367.
- Steiner, A., Wirkung von NH_3 und substituirten Ammoniaken auf Knallquecksilber 518. Notizen vermischten Inhalts. Löslichkeit d. Knallquecksilbers in NH_3 . Wirkung von H_2S auf dasselbe 1177. Wirkung d. Phosphorwasserstoffs auf substituirte Essigsäurechloride 1178.
- A., u. Čech, C. O. Ueb. Xanthogenessigsäurediäthyläther 902. 1174. 1193.
- Sterling, W. H., s. u. Pat. 177.
- Stutzer, A., Ueb. d. Rohfaser der Gramineen 575.
- de Souza, E., Z. Kenntniss d. Amalgams 1616.
- Swindells, J., u. Kenyon, H., s. u. Pat. 783.

T.

- Tamin, J. M. O., s. u. Pat. 275.
- Tanret, Ch., Ergotin, neues Alkaloid aus d. Mutterkorn 1593.
- Tavenet, J. E., s. u. Pat. 173.
- Taylor, A. J., Ueb. Nitro- u. Amidophenyl- und Tolylsuccinimid 1225.
- Thenard, Blauer Stoff in einem Thone 1349.
- Thibault, Fabrication von Calciumsuperphosphat 699.
- Thiercelin, L., s. u. Pat. 174.
- Thomas, J. G. P., s. u. Pat. 279.
- J. W., Gase in Kohlen von Süd-Wales 550.
- Thorpe, T. E., Die specifischen Volume flüssiger Verbindungen 326. 765. Darstellung von PF_5 , 1600.
- Thudichum, Chemische Constitution des Gehirns 446.

- Tieftrunk, F., Ueber gasdichten Stoff 918.
- Tiemann, F., Vanillinäure 509. Ueb. eine synthetische Darstellung d. Vanillins und über Hydrovanilloin und Vanillylalkohol 1123. Ueber Coniferylalkohol, Aethyl- u. Methylvanillin 1127. Bemerkung zur Abhdg. von Ladenburg (Constitut. v. C_8H_8) 1844. Nekrolog auf Fr. Rupstein 1712.
- und Nagai, N., Ueb. die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Coniferin und einige Derivate desselben 1140.
- und Reimer, C., Zuckervanillin-säure, ein neues Glucosid 515.
- und Haarmann, W., Quantitative Bestimmung des Vanillins in der Vanille 1115.
- und Mendelsohn, B., Zur Kenntniss der Bestandtheile d. Holztheerkreosots 1186.
- Tilden, W. A., Ueb. kryst. Bestandtheile der Aloë 1600.
- Tissandier, G., Kohlensäuregehalt der Luft 642.
- Tollens, B., Bemerkg. z. d. vorläuf. Mittheil. v. Linnemann und Penl. d. Oxyd.-Prod. d. Acroleinbromids durch HNO_3 1448. Ueb. den Schmelzsp. der Dibrompropionsäure 1452.
- Topsoe, H., Beiträge zur krystallograph. Kenntniss der Erdmetalle 129.
- Traube, M., Verhalten d. Alkoholhefe in O-freien Medien 1384. Berichtigung (O-Uebertragung durch Bacterien) 1408.
- Tribe und Gladstone, Wirkung des Cu-Zn-Elements auf $CHCl_3$, $CHBr_3$, CHJ_3 549. Wassersetzung durch vereinte Wirkung von Al und dessen Haloidsalzen 830.
- Troost, L., und Hautefeuille, P., Auflösung von H in Ni, Co, Fe und Gusseisen 544. 546. Kohlenstoffverbindungen von Fe u. Mn 641. Siliciumeisen und -mangan 1849.
- Tropp, J., Camphor des *Leium pulastre* 542.
- Troschke, H., und Liebermann, C., Ueber die Einwirkung von NH_3 auf Allizarin 379.
- Trossin, O., s. u. Pat. 278.
- Tscherniak, J., Ueber Methylnitrosäure 114. Zur Kenntniss der Nitroverbindungen 608. 773. Ueb. Einwirkung von Chlorkalk auf Aethylamin 1470.

U.

- Ulrich, A., u. Schulze, E., Solenodiglycolsäure 778.
- Uppenkamp, J., Zur Kenntniss der Derivate der secundären Hexylalkohols 55.
- Urbain, V., u. Mathieu, E., Coagulation des Blutes 1353. 1593.

V.

- Vassard, A. P., s. u. Pat. 167.
- Vaughan, E. P. H., s. u. Pat. 732.
- Vieth, P., Z. Kenntniss d. β -Naphthosäure 1278.
- Vilmain und Engel, Dichte d. Leucins 1368.
- Violette, Ch., Das Abblatten der Zuckerrübe 1361.
- Völker, O., Darstellung des Aethylpropylcarbinols 1019.
- Vogel, Hermann W., Abnorme Wirkung mancher Farbstoffe auf die Lichtempfindlichkeit photographischer Platten 95. Das Spectrum der Sellischen CS_2 -Lampe 96. Ueb. d. Absorptionsspectra verschiedener Farbstoffe und ihre Anwendung zur Entdeckung von Verfälschungen 1246. Ueber d. Absorptionsspectren einiger Salze der Eisengruppe und ihre Anwendung in d. Analyse 1533. Ueb. die chem. Wirkung des Lichts auf reines u. gefärbtes Bromsilber 1635.
- Vohl, H., Bestandtheile der Birresborner Mineralquelle 611.

- Volkhausen L., und Engler, C., Ueber Nitro- und Amidoderivate des Benzanilids 84.
- W.**
- Wachendorf, C., Ueb. nitrierte Benzylchloride 1101.
- Wagner, E., Reaction von Zinkäthyl auf Essigsäureanhydrid 1683.
- und Sayzeff, A., Ueber die Verwandlung des Diäthylcarbinols in Methylpropylcarbinol 1682.
- Waldschmidt, E., Ueber Alphaäthyl-betaoxybuttersäure 1037.
- Wallach, O., Ueb. die Einwirkung v. PCl_5 auf Säureamide 299. Zur Trennung der Aethylbasen mittels Oxaläther 760. Ueb. Einwirkung v. KCyO auf Chloralhydrat 1827. Ueb. Amidae 1575. Ueb. Chloralid 1578.
- und Hoffmann, Meinh. Einwirkung von PCl_5 auf substituirte Amide einbasischer Säuren 313. 1567.
- und Claisen, L., Ueber die Oxydation einiger stickstoffhaltigen organ. Verbindungen 1237.
- und Huth, Th., Einwirkung von PCl_5 auf Amide d. Sulfosäuren 317.
- und Heymer, Th., Zur Kenntniss der phenylirten Phosphorsäuren 1235.
- Warburg, E. und Kundt, A., Ueb. specif. Wärme des Quecksilbergases 945. Erwiderung auf die Notiz des Herrn Naumann in Heft 14, S. 1063 1514.
- Warder, R. R., Notiz über Phenylharnstoff 1180.
- Wartha, V., Bemerkung zu C. Neubauer's Abhdlg.: Ueb. die Erkennung mit Traubenzucker gallisirter Weine 1516.
- und Schuller, A., Ueber d. Bunsen'sche Eis calorimeter 1011.
- Weatherby, C. P. N., s. u. Pat. 783.
- Weber, A., Ueb. Derivate d. Dimethylanilins 714.
- Weinmann, Ammoniakdarstellg. 976.
- Weith, W., Die Einwirkung von Methylalkohol auf Salmiak 458. 773. Ueb. gemischte Sulfo-carbamide 1523. Ueb. Carboäthylphenylamid 1530.
- und Schröder, B., Ein neues Triphenylguanidin 294.
- und Landolt, Al., Zur Synthese aromat. Säuren 715.
- und Ebert, B., Constitution des Tetraphenylmelurins 774. 912.
- Weldon, W., s. u. Pat. 168. 180. 781. 782.
- Weppen, H., Zur Bildung des Kermes 523.
- Weselsky, P., Einwirkung salpetriger Säure auf Phenole 98. Ueber neue Derivate des Phloroglucins 967.
- White, W., s. u. Pat. 180.
- Whits, W. A., s. u. Pat. 277.
- Wibel, F., Die Ursache d. Leuchtens und Nichtleuchtens kohlenstoffhaltiger Flammen 226.
- Wichelhaus, H., und v. Dechend, F., Einwirkung v. Anilin auf Nitrobenzol 1609.
- Widmann, E., Zur Kenntniss der Nitrobenzoesäuren 392.
- Wiesinger, H., und Hübner, H., Wirkung einer schwachen Säure auf das Salz einer stärkeren 466.
- Wigg, C., s. u. Pat. 176.
- Wildsmith, J. H. S., s. u. Pat. 788.
- Williams, John, Tausendtheiliges Thermometer 764.
- Williamson, R., Ueb. einige Metall-derivate des Cumarins 780.
- Willm, E., und Girard, Ch., Ueber Diphenylaminblau 1195.
- Wilson, Ramson, Siller, Slater, s. u. Pat. 181.
- Wirth, F., s. u. Pat. 276.
- Wischnegradsky, A., Condensation des Isoamylens zu Diisoamylen 434. Drei neue Pinakoline 541.
- Wislicenus, J., Mittheilungen aus d. Univ.-Lab. zu Würzburg 1034. 1206.
- Witt, Otto N., Zur Kenntniss des 1,3 Dichlorbenzols und seiner Derivate

143. 771. Ueb. Nitrosodiphenylamin u. Dichlornitroanilin 820. 853. Ueb. d. Additionsprodukte aromat. Amino und über eine neue Methode zur Darstellung gechlorter Aniline 1226.
- Wöhler, F., Jugenderinnerungen eines Chemikers 838.
- Wood, C., s. u. Pat. 276.
- Woodcock, F. A., s. u. Pat. 171.
- Wroden, F., Uebergang der aromat. Kohlenwasserstoffe in gesättigte 769.
- Wright, W., s. u. Pat. 167.
- C. R. A., u. Becket, G. H., Einwirkung organischer Säuren auf einige natürliche Alkaloide 119. Ueb. Narcotin, Cotarnin und Hydrocotarnin 550. 1598. Ueber Narceinabkömmlinge 778. Wirkung polybasischer Säuren auf Morphin u. Codein 779. Isomere Terpene 1465. Ueber die Alkaloide im Aconit 1466.
- Wroblevsky, E., Ueb. isomere Bromnitrotoluole 571. Constitution der Benzolderivate 573. 694.
- Wrzesinski, G., und Nölting, E., Ueb. Para- und Orthojodphenol 820.
- Wurtz, Ueber Aldol 1196.
- Y.
- Young, J., s. u. Pat. 781.
- Z.
- Zeidler, F., Wirkung verschiedener Oxydationsmittel auf Amylen 1020. Ueber Allylacetessigeste 1035.
- Zenger, C. V., s. u. Pat. 278.
- Zincke, Th., Das Reduktionsprodukt der Benzoylisophtalsäure 319.
- und Forst, C., Ueber Körper der Hydrobenzoinreihe 797.
- Zingler, M., s. u. Pat. 1369.
- Zinin, N., Einige Derivate d. Lepidens 695. 1681.
- Züller, Th., u. Grete, E. A., Xanthogensaures Kalium als Mittel gegen Phylloxera 802. 955.
- Zülzer, W., Ueber die relativen Gewichtsmengen einzelner Harnbestandtheile 1670.

Sach-Register.

A.

- Abwehr, zur *H. Hübner* 568.
- Acetamid, Wirkung v. Chlor auf dass. *E. W. Prevost* 882.
- Aceton, Einwirkung von HJ auf Aceton u. Phoron *G. Kasanreff* 485. *R. D. Silva* 988. Z. Kenntniss der Condensationsprodukte d. Acetons *L. Claisen* 1256. Ueber Chlorderivate d. Acetons *C. Bischoff* 1329. Ueb. Einwirkg. v. Cl auf Aceton *J. Grabowski* 1488. Vorkommen von Aceton im Harn *W. Markownikoff* 1688.
- Acetyl, Einwirkg. des Acetylchlorids auf Urethan u. Oxamethan *A. Kretschmar* 103.
- Acetylen, Einwirk. v. Br auf Acetylen-superbromid *E. Bourgoïn* 184. 186. 344. Ueb. Aethylphenylacetylen *T. M. Morgan* 1597.
- Achromatit, ein neues Blei-Molybdän-Arsenat v. Mexico *J. W. Mallet* 831.
- Acrolein, die Oxydationsprodukte d. Acroleinbromids durch HNO_3 *Ed. Linnemann* 1097. Bemerkg. hierzu *B. Tollens* 1448.
- Acryl. Ueber Chloracrylsäureäther. Entstehung d. Malonsäure aus dems. *A. Pinner* 963. Umwandlg. d. Acrylsäure in Milchsäure *Ed. Linnemann* 1095.
- Addition, directe Addition gewisser Verbindungen an ungesättigte organ. Körper *Markownikoff* 1363.
- Aepfel. Das Gas derselb. *C. Bender* 112.
- Aepfelsäure. Vorläuf. Mitth. üb. eine neue Aepfelsäure *G. J. W. Bremer* 861. Ueb. d. optisch wirksamen Aepfelsäuren 1594.
- Aethan. Bemerkung zu Geuther's Abhandlg. über Nitroäthan *V. Meyer* 29. 769. Verwandlung d. Perchloräthans im Perchloräthylen *Bourgoïn* 548. Ueb. Nitroäthan *Ed. ter Meer* 793.
- Aether. Einwirkung v. Natriumamalgam auf die neutr. Aether mehrbas. Säuren *Petrieff* u. *Eghis* 264. Zur Erkenng. d. Alkoholgehalts im Aether *P. Stefanelli* 489.
- Aethol. Ueb. Pentamethyläthol *Buttleroff* 165.
- Aethyl. Ueb. d. Aethyl- u. Phenylsulfacetensäuren und daraus erhaltene Sulfonverbindungen *J. P. Claesson* 120. Ueb. d. Einwirkung d. Carbon-säuren auf Aethylacetester *H. Kämmerer* 740. Zur Trennung d. Aethylbasen mittelst Oxaläther *O. Wallach* 760. Natriumäthylthiosulfat *W. Ramsay* 764. Darstellg. v. Jodäthyl aus HJ u. Aether *R. D. Silva* 904. Aethylpropylketon *W. Oechsner* 1195. Aethylpropylcarbinol *O. Völker* 1019. Ueb. Einwirkung v. Chlorkalk auf Aethylamin *J. Tscherniak* 1470.
- Aethylen. Reaction v. Aethylenbromid auf verd. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ in Gegenwart d. essigsaur. Glycoläther *E. Demole* 4. Ueber Bromtetrachloräthylen *E.*

- Bourgois* 982. Verwandlung einiger Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe in ihre Alkohole *A. Butleroff* 1683.
- Aethyliden. Einwirkung v. Cl auf Aethylidenoxychlorid *G. Roth* 1017.
- Alaun. Ueb. Zers. von Kaliumalaunlösungen bei 100° *A. Naumann* 1680.
- Albumin. Neue Reaction für Albuminate u. Peptone *A. Adamkiewicz* 161. Spaltungsprodukte des Albumins *P. Schützenberger* 182, 185, 648, 826. Ueb. Eieralbumin *M. Mercadante* 1357.
- Aldehyde. Ueber eine krystallisirte Modification des Dichloraldehyds *O. Jacobson* 87. Eine neue Bildungsweise des Aldehyds *O. Bogusch* 164. Ueb. polymerisirte Aldehyde *C. Bruylants* 414. Veränderung d. Aldehyd-Ammoniaks an der Luft *N. Lubawin* 1684.
- Aldol *A. Wurtz* 4196.
- Alfa *E. Durruell* 1470.
- Alizarin. Ueber d. Einwirkung des NH_3 auf dasselbe *C. Liebermann* u. *H. Tröschke* 379. Verhalten d. Alizarins gegen salpetrige Säure *C. Nienhaus* 774. Ueb. Nitroalizarin *W. H. Perkin* 780. Alizarin- u. Isopurpurinfabrikation (Pat.) *G. Auerbach* und *T. Gessert* 1369. Eine neue Säure isomer mit Alizarin *E. Schunk* und *H. Römer* 1628.
- Alkalien. Alkalifabrikation (Patent) *H. Deacon* 277.
- Alkaloide. Einwirkung organ. Säuren auf einige natürl. Alkaloide *Wright* u. *G. H. Beckett* 119. Der hemmende Einfluss einiger Alkaloide auf organ. Oxydationsvorgänge *Ed. Schaer* 140. Ueb. Narcotin, Cotarnin u. Hydrocotarnin *G. H. Becket* u. *C. R. A. Wright* 550, 1598. Ueber Narcotinabkömmlinge 778. Wirkung polybas. Säuren auf Morphin u. Codein 778. Ueb. einige Metallderivate d. Cumarins *R. Williamson* 780. Reagentien auf Alkaloide *F. Selmi* 1198. Ueb. Einwirkung von H_2S auf Alkaloide *E. Schmidt* 1267. Alkaloide im Aconit *G. H. Becket* und *C. R. A. Wright* 1466. Physiologische Wirkung des Hydrocotarnins u. Deriv. *Pierce* 1599.
- Alkohol. Gewinnung mittelst SO_2 (Pat.) *Mikulinsky* 264. Vorkommen von $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ im rohen Holzgeiste *V. Hemilian* 661, 768. Nachweis v. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ im Holzgeist *Berthelot* 696. Bestimmung des $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ im Wein *Malligand* 898. Toxische Wirkungen der Gährungsalkohole *Dujardin-Beaumont* und *Audigé* 1845. *Rabuteau* 1862.
- Allyl. Additionsprodukte des Allylamins *L. Henry* 899. Versuche zur Synthese d. Allylbenzols *M. Basovits* *B. Aronheim* 507. Diallylcarbinol *J. Kanonnikoff* u. *A. Sayzef* 1682.
- Allylen. Ueberführung desselben in Mesitylen *A. Schroe* 17. Einwirkung von H_2SO_4 auf dasselbe *A. Schroe* 367. Einwirkung v. rauch. Salpetersäure auf dasselbe *A. Pinner* 959.
- Aloë. Ueber krystallis. Bestandtheile d. Aloë *W. A. Tilden* 1600.
- Aloin der Barbados-Aloë *E. Schmidt* 1275.
- Aluminium. Darstellung (Patent) *A. V. Newton* 784.
- Amalgame. Zur Kenntniss derselb. *E. de Souza* 1616.
- Ameisensäure. Darstell. *Lorin* 826.
- Amide. Zur Chemie der die Amidgruppe führend. Metallsalze *V. Schwarzenbach* 1281.
- Amidine. Ueb. dies. *O. Wallach* 1575.
- Amidosäuren. Constitution der ganz substituirten Amido- und Phosphidosäuren *J. W. Brühl* 479.
- Amine. Monoäthylendiphtyldiamin *F. Reuter* 28. Ueb. die Zersetzbarkeit d. Diacetonamins *W. Heintz* 89. Neue Bildungsweisen des Hydroxylamins *Vict. Meyer* u. *J. Locher* 215. D. reducirende Wirkung d. Hydroxylamins *W. Lossen* 357. Derivate von Diaminen *A. Ladenburg* 677.

- Ammelid.** Ueb. Ammelid u. Melanurensäure *S. Gabriel* 1165.
- Ammoniak.** Ueb. das NH_3 d. Atmosphäre *A. Schlössing* 184. 183. Behandlung v. Ammoniakwasser (Pat.) *A. W. Ellis* 172. Rückstände v. d. Destillation des Ammoniakwassers (Pat.) *A. W. Ellis* 172. Die Constitution der Ammoniumverbindungen u. des Salmiaks *Vict. Meyer* u. *M. Lecco* 233. 709. 936. Ammoniakbestimmung in H_2O *W. H. Deering* 781. Ammoniakfabrikation (Pat.) *H. Kenyon* u. *J. Swindells* 783. Einwirkung v. NH_3 auf Persulfocyan *J. Ponomareff* 829. 905. Darstellung v. NH_3 *Weinmann* 976. Verdrängung des NH_3 durch Kali u. Natron in seinen Salzen *Berthelot* 890. Ammoniaktausch zwischen Luft u. Wasser *Th. Schlössing* 1192. NH_3 -Gehalt im Wasser d. mittelländischen Meeres *Audouy* 1861.
- Amyl.** Einwirkung von K_2CO_3 auf Amylaldehyd *Fr. Güss* und *C. Hell* 369. Ueb. Amylalkohole aus Amylen u. H_2SO_4 *J. Osipoff* 1240. Ueber Amylglycol u. Bromamylen *F. Wagner* u. *A. Sayzoff* 1682.
- Amylen** aus KHO u. C_2H_5 , *J. Flawitzky* 263, *Butleroff* 264. Condensation d. Isoamylen zu Diisoamylen *A. Wischnegradsky* 434. Einwirkung von H_2SO_4 auf Amylen *Osipoff* 542. Polymerisation des Amylens *Lebedeff* 767. Wirkung verschied. Oxydationsmittel auf Amylen *F. Zeidler* 1020.
- Amylogen** s. u. Stärke.
- Andrewsit** und Chalkocit *N. S. Maskelyne* 763.
- Angelicasäure.** Ueber d. Dibromid ders. *E. Demarçay* 830.
- Anhydrid.** Ueber intermediäre Anhydridbildung bei chem. Processen *F. Salomon* 1506.
- Anilide** s. u. Anilin.
- Anilin.** Nitro- u. Amidoderivate des Benzanilids *C. Engler* u. *L. Volkhausen* 34. Ueb. Chlornitroanilin *A. Laubenheimer* und *G. Körner* 224. Einige merkwürdige Zersetzungen d. Parabromanilins *E. Büchner* 361. Ueb. Nitranilide u. deren Verhalten gegen Wasserstoff *H. Hübner* und *C. Rudolph* 471. Ueber Benzanilid *Fr. Meinicke* 564. Methylanilinfabrikation *Kern* 771. Neue Anilinfarbstoffe (Pat.) *J. Casteluz* 785. Ueb. Derivate des Dimethylanilins *A. Weber* 714. Ueb. Dichlornitroanilin *O. Witt* 820. Neue Bildungsweise d. Metacyananilins *P. Griess* 860. Ueber eine neue Base aus dem Nachlauf d. Anilins *C. L. Jackson* 968. Reindarstellung des Bromacetanilids *O. Gürcke* 1114. Ueber d. Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Acetanilid *C. L. Jackson* 1170. Ueb. d. Additionsprodukte aromatischer Amine u. über eine neue Methode zur Darstellung gechlorter Aniline *O. N. Witt* 1226. Electrolyse d. Anilinsalze *J. Coquillion* 1354. Ueber d. Einwirkung v. Chlorschwefel auf Anilin *J. A. R. Smit* 1445. Einwirkung v. Anilin auf Nitrobenzol *Fr. v. Dechen* u. *H. Wichelhaus* 1609. Ueber Di- u. Trichloranilin *F. Beilstein* und *A. Kurbatoff* 1655. 1684.
- Anisessenz.** Ueber einige neue Derivate ders. *Fr. Landolph* 1193.
- Anissäure.** Der Schmelzpunkt ders. *A. Oppenheim* u. *S. Pfaff* 890. Berichtigung hierzu 976.
- Anthracen.** Anthracenraffination (Pat.) *C. Caspers* 175. Anthracen- u. Anthrachinoncarbonsäure *C. Liebermann* u. *G. von Rath* 246. Ueb. Methylanthracen u. Verbindungen desselben *O. Fischer* 675. Anthracenengewinnung (Pat.) *E. F. R. Lucas* 1865.
- Anthrachinon.** Synthese v. Anthrachinonalkömmlingen aus Benzolderivat u. Phthalsäure *A. Bueyer* u. *H. Caro* 152. Zur Kenntniss d. Oxyanthrachinons und Alizarins *A. J. Chau*

580. Ueb. die Umwandlung v. Oxyanthrachinonen in einander *C. Liebermann* u. *O. Fischer* 974.
- Anthraflavon. Ueber Nitroderivate dess. *Fr. Schardinger* 1487.
- Antimon. Erstarrungspunkt v. $SbCl_3$, *F. Kammerer* 507. Darstellung von Trijodantimon *R. W. E. Mc. Ivor* 1466.
- Appretur für Garne und Gespinste (Pat.) *S. Rawsthorne* und *J. Hartley* 1863.
- Arabin, Pararabin, ein neues Kohlehydrat *E. Reichardt* 807.
- Aromatische Gruppe. Zur Entscheidung derstellungsfrage in ders. *Rud. Fittig* und *Ernst Mager* 362. Reduction einiger aromatischer Verbindungen durch HJ u. P C. *Gräbe* 1054.
- Arsen. Ueber aromat. Arsenverbind. *A. Michaelis* 1316. Zur Kenntniss d. Arsenverbindungen *J. V. Janowsky* 1636.
- Arsenigsäure. Ueber Localisation d. Arsens im Organismus *A. Gautier* 1195. Bestimmung desselb. in thierischen Stoffen derselbe 1349. Vorsichtsmaassregeln bei Anwendung d. Marsh'schen Apparats ders. 1351.
- Asche. Aequivalenz d. Alkalien und alkalischen Erden in Pflanzenaschen *Champion* u. *Pellet* 981.
- Asparagin. Umwandlung dess. in Pflanzen *M. Mercadante* 823.
- Azoverbindungen. Constitution d. Diazverbindungen *C. W. Blomstrand* 51. Ueber Azophonylen *Ad. Claus* 37. 600. Ueber d. Amide des Diazobenzols *A. Bueyer* u. *C. Jueger* 148. 893. Ueb. aromatische Hydrazinverbindungen *E. Fischer* 589. 1005. 1641. Ein neues Azoderivat des Toluols *G. Barsilowsky* 695. Ueber eine neue Klasse v. Azoverbindungen (Vorläuf. Mitth.) *V. Meyer* u. *G. Ambühl* 751. Gemischte Azoverbindungen *V. Meyer* u. *G. Ambühl* 1073. *P. Friese* 1078.
- Tetraazooxysulfobenzid *J. Annaheim* 1059. Ueber Hydrazinverbindungen d. Fettsäure *E. Fischer* 1587. Ueber Metachlornitrobenzol und einige geschlorte Azoverbindungen *A. Laubheimer* 1621.

B.

- Barium, Darstellung von $BaCO_3$ u. $SrCO_3$ (Pat.) *E. T. Hughes* 1868.
- Baryt, Darstellung von Bariumcarbonat (Pat.) *E. T. Hughes* 169. 274.
- Basen, der hemmende Einfluss einiger Pflanzenbasen auf organische Oxydationsvorgänge *C. Binz* 82.
- Beize für Baumwollenwaaren (Pat.) *F. J. Bird* 1364.
- Benzaldehyd. Ueber Benzaldehyd *G. Cole* 1165.
- Benzanilid, s. u. Anilide.
- Benzoësäure. Ueb. Azobenzoësäuren, eine vierte Mononitro- u. eine fünfte Dinitrobenzoësäure *F. Fittica* 252. 710. 741. Zur Kenntniss der Nitrobenzoësäuren *E. Widmann* 392. Einwirkung von $SbCl_3$ oder $K_2Cr_2O_7 + HCl$ auf Chlorsalicylsäure (Orthochlorbenzoësäure) *F. Beilstein* 435. Einwirkung von J und HgO auf Metaamidobenzoësäure *R. Benedikt* 384. Ueber Nitrobenzoësäure *P. Griess* 526. Ueber Dibrombenzoësäuren *A. Burghard* 558. Parajodbenzoësäure und Abkömmlinge *H. Glassner* 562. Ueber Nitrobenzoësäure *H. Salkowski* 636. Ueber Dichlorbenzoësäure *F. Beilstein* 813. 924. *Ad. Claus* 948. Einige Verbindungen der Parachlorbenzoësäure (Chloracrylsäure) *O. Emmerling* 880. Ueber die Tricarbonsäure, entstanden durch Schmelzen von Sulfoparabrombenzoësäure mit $NaCO_3$ *H. C. Böttlinger* 1587.
- Benzoïn. Ueber Desoxybenzoïn *Br. Radziszewski* 756. Ueber Körper d. Hydrobenzoïnreihe *C. Forst* und *Th. Zincke* 797.

- Benzol. Constitution des Benzols** G. Hinricks 74, W. Körner 1200, H. Schiff ebendas., A. Ladenburg 1209. Bemerkung hierzu F. Tiemann 1344, H. Hübner 1210, A. Rilliet und E. Ador 1286. Polemisches u. Theoretisches A. Ladenburg 1666. Reduct. d. Fr.äbromnitrobenzols mit Sn u. HCl R. Fittig 15. Ueber Metadichlorbenzol F. Beilstein u. A. Kurbatoff 165. Zur Kenntniss des 1,3-Dichlorbenzols und seiner Derivate Otto N. Witt 148. 771. Bildung des Triphenylbenzols H. Heyne 230. Dinitrodichlorbenzolsäure H. Limpricht 289. Ueber Bromsulfobenzolsäuren H. Limpricht 322. 729. 1429, C. Goslich 352. 1068, Lenz 1066, Mundelius und Berns 1071. β -Tetramethylbenzol (Isomer mit Darol) Paul Jannasch 355. Zur Kenntniss des Zusammenhangs zwischen Bi- und Triderivaten des Benzols C. Böttinger 374. Bemerkung hierzu Ira Remsen 378. Entgegnung auf diese Bemerkung C. Böttinger 394. Bildungswiese des Triphenylbenzols und über d. Produkt der Einwirkung von PCl_5 auf Acetophenon C. Engler 394. Ueber die Nitrosulfobenzolsäuren H. Limpricht 481. Amidosulfobenzolsäuren H. Limpricht 454. 1065. α -Amidosulfobenzolsäure A. Berndsen 454. γ -Amidosulfobenzolsäure A. Berndsen und H. Limpricht 457. Ueber Diphosphobenzol A. Michaelis 499. Ueber isomere Bisubstitutionsderivate des Benzols A. Ladenburg 585. 858. Constitution der Benzolderivate E. Wroblewski 571. 694. Ueb. d. Benzolsulfosäuren E. Nötting 594. 819. 979. 1091. 1110. Ueber Dicarbonsäuren aus Benzoldisulfosäure Victor Meyer u. W. Michler 672. Verschiedene Benzolderivate F. Beilstein und A. Kurbatoff 698. Ueber die Oxydation des Nitrobenzols H. Hassensprung 712. Ueb. Benzoldisulfosäure L. Barth und C. Senhofer 754, W. Egli 817. Bemerkung zu der Abhandlung auf S. 672, R. Fittig 755. Zur Geschichte der isomeren Benzolverbindungen H. Hübner 807. Zur Richtigstellung (Benzoldisulfosäure) L. Barth 858. Ueber d. Vertretbarkeit der Wasserstoffatome im Benzol H. Hübner 873. Ueber Nitrobenzolsulfosäure V. Meyer 996. Ueb. Chlorulfobenzolsäuren Kieselinski 1070. Ueb. d. Derivate des Tribrombenzols aus Tribromanilin C. L. Jackson 1172. Ueb. neues Brombenzolderivate P. T. Austin 1182. Ueb. m-Chlornitrobenzol F. Beilstein und A. Kurbatoff 1417. Ueber einige Substitutionsprodukte des Benzols V. v. Richter 1426. Ueb. die Einwirkung von Schwefelsäure. Ammon auf Nitrobenzol J. A. R. Smit 1442. Ueber die Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Benzolsulfosäure und eine neue Benzoldisulfosäure L. Barth und C. Senhofer 1477. Zur Frage über den Einfluss von im Benzol vorhandenen Substitutionsbestandtheilen bei dem Eintritt neuer Gruppen W. Augustin u. J. Post 1557.
- Benzonitril und Naphtonitril** (Vorl. Mitth.) V. Merz u. K. Scheinberger 918.
- Benzophenon.** Ueb. einige Derivate dess. J. Beckmann 992.
- Benzoyl.** Einwirkung von Benzoylchlorid auf Urethan und Oxamethan A. Kretschmar 104.
- Benzyl.** Benzyl- und Methylmonosolenid C. Loring Jackson 321. Ueber die Einwirkung von S auf Dibenzyl Dr. Radziszewski 758. Ueb. nitrirte Benzylchloride C. Wachendorf 1101. Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzylchlorid B. Aronheim 1406. Ueb. substituirte Benzylverbindungen C. L. Jackson u. W. Lowry 1672.
- Bernsteinsäure.** Ueber Succinyl-Bernsteinsäureester F. Herrmann 1039. Ueber β - und α -Aethylacethbernstein-

- säureester *F. Clowes* 1208 und *C. Huggenberg* 1209. Ueber Nitro- u. Amidophenyl- und Toluylsuccinimid *A. E. Taylor* 1225. Ueb. d. Prod. d. Einwirkung von Ka auf bernsteinsaur. Aethyl *Ira Remsen* 1403.
- Betain. Ueber eine neue Synthese dess. *F. Griess* 1406.
- Bier. Bierbrauen u. Präserviren (Pat.) *A. M. Clark* 170. Präserviren (Pat.) *A. W. Gillmann* und *S. Spencer* 274.
- Biuret. Neue Bildungsweise dess. *E. Baumann* 708.
- Blau. Ueber lösl. berl. Blau *Skraup* 1019.
- Blausäure. Bestimmung derselben bei Vergiftungsfällen *W. Sokoloff* 434.
- Bleichen von Faserstoffen, insbesondere Jute (Pat.) *J. F. W. Hodges* 175.
- Bleickkalk. Wirkung verdünnter Mineralsäuren auf dens. *F. Kopfer* 780.
- Bleiweiss. Darstellung (Pat.) *B. C. Molloy* und *D. G. Fitzgerald* 1364.
- Blut. Absorption von O durch Blut *P. Bert* 543. Coagulation des Blutes *A. Gautier* 700. 826. 1353, *E. Mathieu* und *V. Urbain* 1353. 1593, *Oré* 1591. Ueber defibrinirtes Blut *G. Le Bon* 1356.
- Borax. Einwirkung desselben auf den Thier- und Pflanzenorganismus, auf Faulung und Gährung *J. B. Schnetzer* 340.
- Borsäure. Einige Verbindungen derselben *A. Atterberg* 127. Bestimmung derselben *Ditte* 341. 342. Ueb. geschmolzene Borsäure *V. de Luynes* 1191.
- Brechungsindex von Benzol, Cymol und Thymol *Fisati* u. *Puterno* 71.
- Brennstoff, künstlicher (Pat.) *A. P. Vassard* 167.
- Brenzcatechin. Darstellung desselben *A. Baeyer* 153.
- Brenztraubensäure. Ueber die Uroide derselben *E. Grimaux* 75. Ueber Brenztraubensäure *C. Böttinger* 713. 957. 1583.
- Brenzweinsäure aus Jodallyl *Ad. Claus* 100.
- Brom, Vorkommen von $CHBr_3$ im käufli. Br. *S. Reymann* 792. Bromnitrosyl u. Schwefelbrom *M. M. P. Muir* 881. Zur Bildung von Bromsubstitutionsprodukten *F. Kraft* 1044. Ueberführen von Amidverbindungen in Bromverbindungen *V. v. Richter* 1428.
- Bronze, Analysen japanischer, *Mau-menté* 643.
- Brucin. Umwandlung desselben in Strychnin *F. L. Sonnenschein* 212.
- Buchenholztheeröl, Zur Kenntniss desselben *A. W. Hofmann* 66.
- Butter, künstliche, (Pat.) *E. G. Brewer* 1367.
- Buttersäure. Buttersäuregährung *Schützenberger* und *Quinquand* 184. Darstellung von Bromoxybuttersäure *Petrieff* u. *Eghis* 265. Buttersäuregährung d. *Elodea canadensis* *Schützenberger* und *Pasteur* 341. Oxydation der α -Oxybuttersäure *Popoff* 540. Ueber Alphamethylbetaoxybuttersäure *H. Rohrbeck* 1036. Ueber Alphaäthylbetaoxybuttersäure *E. Waldschmidt* 1037.
- Butyl. Ueb. des Verhalten des Bromisobutyls *A. Eltekoff* 263. 1244. Einwirkung von Cl auf Isobutyljodid *Prunier* 904. 981. Einwirkung von Zinkchlorid auf Butylalkohol *M. Neville* 983. Derivate des normalen Butylalkohols *N. Grabowsky* und *A. Sayzeff* 1682.

C.

- Caesium. Einige neue Salze u. Reactionen desselben *R. Godeffroy* 9.
- Caffein. Bestimmung u. Eigenschaften desselben *A. Commaille* 1590.
- Calciniren von Seepflanzen (Pat.) *A. Collet* u. *P. de Lavilasse* 784.
- Calorimeter, Ueber d. Bunsen'sche Eis calorimeter *A. Schuller* und *V. Wartha* 1011.

- Camphen, Vergleichende Untersuchg. verschiedener Camphene *J. Riban* 824. 826. 829. 905.
- Camphor. Mono- und Dibromcamphor *Montgolfer* 187. Einwirkung von Natriumalkoholat auf Monobromcamphor *R. D. Silva* 261. Camphor des *Ledum palastre* *J. Tropp* 542.
- Carbamid, s. u. Harnstoff.
- Carbimid. Ueber Carboäthylphenylimid *W. Weith* 1530.
- Catechin aus dem Mahagoniholz *Cazeneuve* 828.
- Cedriret, s. Cörolignon.
- Cement (Pat.) *C. Wood* 276, *G. Scott* 784.
- Cerium. Ueber Cerium und dessen Verbindungen *S. Jolin* 129.
- Chemische Statistik *H. Schiff* 1860. 1542. Ueber Anwendung mathemat. Bäume auf d. Theorie chem. Verbindungen *E. Cayley* 1056.
- Chinon. Ueber das aus dem Mesitylen entstehende Chinon *R. Fittig* 16. Identität von Hydrochinon und Pyrogentisinsäure *H. Hlasiwetz* 684. Ueb. Hydrochinoncarbonsäure *P. v. Rakowsky* und *Leppert* 788. Berichtigung hierzu 976.
- Chlor. Bestimmung des Chlors im Urin *F. A. Falk* 12. Chlorfabrication (Pat.) *W. Weldon* 168 u. (Pat.) *C. Wigg* 176. Behandlung v. Chlor (Pat.) *W. Weldon* 180. Chlorfabrication (Pat.) *H. Deacon* 276. Ueb. das sogenannte Chlorhydrat *C. Göpner* 287, *H. Schiff* 419. Constitution d. Chlorkalks *Stahlschmidt* 869. Eine neue Methode der Chlorirung von Kohlenwasserstoffen d. Mo Cl, *B. Aronheim* 1400.
- Chloral. Chloralrückstände *Ch. Friedel* 642. Verhalt. des Chlorals bei gleichzeitiger Einwirkung von KCy und KCyO *C. O. Čech* 1174. Einwirkung von KCyO auf Chloralhydrat *O. Wallach* 1827. Ueb. Chloralid und unlösliches Chloral *J. Gradowski* 1483. Ueber Chloralid *O. Wallach* 1578.
- Chlorhydrin. Einwirkung von Anilin auf Dichlorhydrin *Ad. Claus* 242. Destillationsprodukte des Chlorhydrinimids ders. 244.
- Chrom. Ueber einige Reactionen von Chromoxydsalzen *A. Etard* 824.
- Chromalaun, -Lösungen *Lecoq de Boisbaudran* 184. 259. 548.
- Chromgrün *A. Casali* 72.
- Chromsäure, Darstellung derselben. (Pat.) *D. G. Fitz-Gerald* 177.
- Chrysamminsäure, Constitution derselb. u. über Chryszin *C. Liebermann* u. *F. Giesel* 1643.
- Chryson. Ueber das Dioxychinon d. Chrysens (Chrysezarin) *Ad. Claus* 157.
- Chrysophansäure und deren Amide *C. Liebermann* u. *O. Fischer* 1102. 1105.
- Citronensäure. Verhaltend. Citronensäure gegen Na *Ad. Claus* 155. Ueb. die Constitution derselben *L. Henry* 548. Ueb. einige Abkömmlinge derselben *H. Kämmerer* 732. Zur Hydrocitronensäurefrage *Ad. Claus* 863. Einwirkung von Natriumamalgam auf Citronensäureäther 866. Ueb. Nitro-citronensäure und Nitrostearinsäure *Champion* u. *Pellet* 1471.
- Cloakenwässer, Behandlung (Pat.) *I. Leight* 177 u. (Pat.) *F. Jacobsen* 180 u. (Pat.) *W. Withe* 180 u. (Pat.) *I. Robry* 180 u. (Pat.) *Rawson, Sillar, Slater* u. *Wilson* 181. Verwerthung *Corfield* 1601.
- Cörolignon, zur Identität desselben mit Cedriret *C. Liebermann* 69. Ueb. die Einwirkung der conc. H₂SO₄ auf Cörolignon u. Hydrocörolignon *E. Fischer* 158.
- Colophonium. Ueber d. Prod. d. trocknen Destill. dess. *G. Bruylants* 1463.
- Coniferin. Coniferylalkohol *F. Tiemann* 1127. Ueb. d. Einwirkung von

- Essigsäureanhydrid auf Coniferin u. einige Deriv. dess. *F. Tiemann* und *N. Nagai* 1140.
- Copley-Medaille d. Royal Society *R. Gerstl* 1467.
- Correspondenzen. Correspondenz aus Florenz *H. Schiff* 70. 257. 439. 821. 905. 1197. 1356. Correspond. aus Paris *A. Henninger* 73. 182. 182. 259. 338. 435. 542. 640. 696. 776. 824. 903. 980. 1191. 1344. 1361. 1468. 1590. Correspondenz aus London *R. Gerstl* 119. 187. 266. 443. 549. 763. 778. 830. 1465. 1597. Correspondenz aus Lund *C. Blomstrand* 120. Correspondenz aus St. Petersburg *A. Kuhlberg* 164. 262. 434. 539. 693. 766. 1680. Correspond. aus Zürich *R. Gnehm* 769. 816. 976. Patentspecificationen. Grossbritannien u. Irland 166. 273. 781. 1363.
- Cronstedtit. Zur Kenntniss desselben *I. V. Janowsky* 939.
- Crotonsäure. Ueber die aus der Citraconsäure entstehende Crotonsäure *A. Prehn* 19. Ueber die aus der Mesaconsäure entstehende Crotonsäure *derselbe* 359. Ueb. Phenylcrotonsäure (Zimmtmandelsäure) *K. U. Matsumoto* 1144.
- Crotonchloral. Ueb. Nebenprodukte bei der Darstellung dess. *A. Pöhner* 1321. Ueb. d. Crotonchloral *A. Pinner* 1561.
- Crotonyltetrabromid *E. Caventou* 328.
- Cubebenöl *A. Ogliclars* 1357.
- Cumarin u. Cumarsäure *W. H. Perkin* 1599.
- Cuminaldehyd, Ueb. einige Deriv. dess. *A. Raab* 1148.
- Cumol, Synthese dess. *O. Jacobsen* 1260.
- Cyanverbindungen s. a. d. Verb. selbst. Ueb. Ferrocyanverbindungen *G. Bong* 1362. Ueb. Tetramethylammoniumeisencyanür *L. Barth* 1434. Einwirkung d. Halogene auf Ferridcyankalium *Zd. H. Skraup* 1503.
- Cyanamid. Ueb. dass. *Engel* 1194.
- Cyankalium. Einwirkung von KCy auf die saure Lösung eines Kupfersalzes *G. Bong* 262.
- Cyankohlensäureäther. Ueberführung desselben in Glycocoll *G. Angelbis* 309.
- Cyansäure. Ueber Persulfocyanensäure *de Clermont* u. *Ponomareff* 1194.
- Cymol. Einwirkung v. Kaliumcymol-sulfat auf KCy *Paterno* und *Fileti* 442.
- Cynactum acutum, Milchsaft *A. Butleroff* 1684.

D.

- Desinficiren. Desinfectionsmittel (Pat.) *C. Roberts* 171 u. (Pat.) *G. Scott* 174.
- Diäthylcarbobenzonsäure *A. Sagramony* 265.
- Dialursäure, Salze derselben *N. Menschutkin* 766.
- Diphenyl, Vorkommen desselben im Steinkohlentheeröl *E. Büchner* 22. Ueber Trimethylhexaoxydiphenyl *C. Liebermann* 249. Ueb. d. Diphenyl *H. Lüdens* 370.
- Dissociationserscheinungen an der Spaltungsfläche krystallisirter Hydrate *H. Schröder* 196.
- Diverbindungen s. a. d. einfachen Verbindungen.
- Druck. Einfluss d. Druckes auf die Verbrennung *L. Cailletet* 340. Einsonderbares Luftdruckexperiment *Braham* 446.
- Düngmittel. Blutdünger (Pat.) *L. O. Durruth* u. *H. P. Lissagaray* 166. Düngmittel (Pat.) *P. Jensen* 170. *W. Crookes* 181. Künstlicher Dünger (Pat.) *I. H. S. Wildsmith* 788. *I. A. Corkran* 1364.
- Dynamische Evidenz d. molekular. Structur d. Stoffes *Clerk Maxwell* 266. 323.

E.

- Eier, Präserviren (Pat.) *I. H. Johnson* 1367.
- Eisen Eisen- und Stahlfabrikation (Pat.) *A. Brown* 175. *H. Larkin* 172. *T. J. Smith* 173. *C. W. Siemens* 784. *P. M. Parsons* 1368. *J. H. V. Day* 1369. Directe Darstellung v. Eisen und Stahl (Pat.) *G. Haseltine* 177. Trennung von Eisen- und Kupfererzen (Pat.) *F. J. King* 180. Magnetische Eigenschaften des aus Meteoreisen dargestellten Eisenoxyds *L. Smith* 183. Rolle des Eisenoxyds bei der Salpeterbildung *L. Pesci* 259. Eisenerze *Kamensky* u. *Lund* 263. Versilbern and Vergolden von Eisen (Pat.) *S. L. Delatot* 277. Roheisenraffination (Pat.) *J. E. Sherman* 277. Trennung d. Eisenoxyds v. der Titansäure *Ch. Friedel* 344. Quantitative Bestimmung von Eisen in seinen Erzen *W. N. Hartley* 446. Ein Grenzgehalt d. Eisens an Kohlenstoff *C. Houssingault* 545. Bestimmung von P im Roheisen *J. G. N. Alleyne* 766. Eisenhüttenbetrieb in den Vereinigten Staaten *L. Bell* 766. Ueb. krystallisiertes schwefelsaures Eisenoxyd *O. Meister* 771. Eisenlegirungen (Pat.) *A. Brown* 1865.
- Eis erzzeugungsmaschine (Pat.) *J. Harrison* 1369.
- Eksaluminium- u. Eksilicium *D. Mendelejeff* 1680.
- Elektrischer Funken, Apparat zur Erzeugung ders. *B. D. Delachanal* u. *A. Mermel* 1468.
- Elektrocapillare Wirkungen *Becquerel* 260. 435.
- Elektrolyse d. H_2O u. KHO *G. Janeczek* 1018.
- Element. Wirkung des Cu-Zn-Elementes auf $CHCl_3$, $CHBr_3$ u. CHJ_3 *Gladstone* u. *Tribe* 549.
- Ellagsäure. Ueb. einige Abkömmlinge ders. *O. Rambold* 1494.
- Emetin, Darstellung dess. *A. Glenard* 1193.
- Emodin *C. Liebermann* 970.
- Eosin *A. W. Hofmann* 62. Zur Geschichte des Eosins *Ad. Baeyer* 146.
- Ergotin. Neues Alkaloid aus dem Mutterkorn *Ch. Tanret* 1593.
- Essigsäure. Ueber Dibromessig- und Glyoxalsäure *W. H. Perkin* 188. Einwirkung der Essigsäure auf Formiate *Lescoeur* 343. 344. Darstellung des Dibromessigsäureäthyläthers *N. Remi* 695. Allylacetessigester *F. Zeidler* 1035. Ueber Benzylacetessigester *L. Ehrlich* 1035. Ueb. Methyläthacetessigester *R. Saur* 1037. Ueb. Acetdichloressigester *M. Conrad* 1038. Ueb. d. Einwirk. von NH_3 u. C_6H_7N auf Monochloressigsäure und einige ihrer Derivate. *P. J. Meyer* 1152. Ueb. Chlorbromessigsäure *C. O. Čech* u. *A. Steiner* 1174. Wirkung des Phosphorwasserstoffs auf substituirte Essigsäurechloride *A. Steiner* 1178. Eigenthümliche Zersetzung v. Kalium- und Natriumacetat in Gegenwart von Phosphat und Nitrat *Mehay* 1362. Reaction von Zinkäthyl auf Essigsäureanhydrid *E. Wagner* 1683.

F.

- Färben. Ueb. Türkischrothfärberei *E. Kopp* 979. Schwarze Anstrichfarbe (Pat.) *R. Owen* 1369.
- Faraday-Feier *R. Gerstl* 443.
- Farbstoffe. Abnorme Wirkung mancher Farbstoffe auf die Lichtempfindlichkeit photographischer Platten *H. W. Vogel* 95. Neue Farbstoffe (Pat.) *J. H. Johnson* 174. Gelber Farbstoff (Pat.) *A. M. Clark* 172. Neuer Farbstoff (Pat.) *C. D. Abel* 275. Farbstoff f. Kattundruck (Pat.) *A. V. Newton* 275. Farbstoff aus Gasreinigungsmaterialien (Pat.) *J. Rowley* 279.
- Fermente. Verhalten der geformten und ungeformten Fermente gegen

- CHCl_3 , A. Müntz 776. Weitere Beobachtungen über diastatische und peptonbildende Fermente im Pflanzenreich v. Gorup - Besaner 1510.
- Fette, Verselfung derselben J. C. A. Bock 698. D. Fett der Körner des Tong-Yean S. Cloëz 1354.
- Fettsäuren. Bestimmungen d. Wärmerconstanten d. Fettsäuren Berthelot 341. 344. 436. Bildungswärme der Kalisalze einiger Fettsäuren W. Louguinin 343. Wärmetönung bei d. Zersetzung einiger Chloride d. Fettsäuren durch Kali W. Louguinin 438. Stabilität der Salze d. einatomigen Fettsäuren Berthelot 542. Thermische Bestimmungen der Zersetzungswärme einiger Fettsäurebromide durch H_2O W. Louguinin 641.
- Firniss (Pat.) R. Sim u. A. Morgau 171. Schutzfirniss für Papier, Gewebe etc. (Pat.) J. H. Johnson 1363. Firnisslösemischung (Pat.) M. Zingler 1369.
- Flammen. Die Ursache d. Leuchtens und Nichtleuchtens kohlenstoffhaltiger Flammen F. Wibel 226. Zur Theorie der Flammen K. Heumann 745. 952.
- Fleisch. Aufbewahrung rohen Fleisches mittelst Borsäure A. Herzen 322.
- Fluor, Verbindungen desselben mit As, P u. J R. W. E. Mc. Ivor 1466. Darstell. von PF_5 T. E. Thorpe 1600.
- Fluoren. Darstellung des Fluorenalkohols Ph. Barbier 829. Einwirkung erhitzten Bleioxyds auf Fluoren C. de la Harpe u. W. A. van Dorp 1048.
- Fulminate. Constitution derselben A. W. Hofmann 549.
- Fuselöl. Nachweis desselben im $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ C. Betelli 72.
- G.
- Gährung. Ein Gährungsversuch C. Schumann 44. Theorie der Gährungserscheinungen Pasteur 338. Gährungsgase aus Sumpf- und Wasserpflanzen J. Böhm 634. 752. Schleimige Gährung von Rohrzuckerlösungen A. Baudrimont 778. Einfluss von comprimirtem O. od. Luft auf Gährungen P. Bert 981. Verhalten d. Alkoholhefe in O-freien Medien M. Traube 1384. Berichtigung ders. 1408. Ueber alkoholische Gährung durch den Schimmelpilz *Mucor racemosus* A. Fitz 1540.
- Galenit, ein neuer Bleifarbstoff (Pat.) J. David 1369.
- Gallium. Entdeckung u. Eigensch. dess. Lecoq de Boisbaudran 1355.
- Gallussäure. Rufgallussäure L. Klobukowski u. E. Nölting 819. 931. H. Schiff 1051.
- Gas. Leuchtgas (Pat.) W. Wright 167, S. B. Darwin 169, W. R. Lake 177, W. H. Spencer 177, A. G. Vernon Harcourt 181, D. C. Knab 180, M. Benson 781. Ueber gasdichten Stoff F. Tvestrunk 918. Beim Keimprocess auftretende Gase P. P. Dehérain 1346, Leclerk 1354. Neuer Gasregulirapparat F. J. M. Page 1467.
- Gastaldit, Analyse dess. A. Cossa 906.
- Gaulthorylen R. Biedermann 1677.
- Gehirn, Chemische Constitution desselben Thudichum 446.
- Generalversammlungsber. 1690.
- Gerben von Häuten (Pat.) G. Haseltine 179.
- Gerste, Keimen derselben A. Leclerc 73. Untersuchung der ungekeimten Gerste auf Zucker und Dextrin G. Kühnemann 387.
- Glas, gehärtetes V. de Luynes u. Ch. Feil 1353.
- Glaubersalz. Darstellung u. gleichzeitige Gewinnung von Cl (Pat.) J. Hargreaves u. T. Robinson 167. Einfluss von Na Cl auf Lösungen von Na_2SO_4 Schtscherbatschoff 268. Glaubersalzdarstellung (Pat.) W. Hunt 1367.
- Glucose s. u. Zucker.
- Glycerin, das erste Anhydrid des Glycerins Gegerfeld 186. Zersetzungsprodukte des von Claus beschriebenen

- Anilinderivate desselben *II. Schiff* 442. Krystallisirtes Glycerin *A. Henninger* 648. Einwirkung v. electrolyt. O auf dass. *A. Renard* 1844.
- Glycoeoll. Einige Reactionen desselb. *R. Engel* 699. Ueb. d. Glycoecolle und ihre Derivate *H. Engel* 1597.
- Glycol. Ueber Selenodiglycolsäure *E. Schulze* u. *A. Ulrich* 773.
- Glycogen. Physiologie u. Pathologie desselb. *Luchsinger* 769, 773.
- Glyoxalin. *N. Lubawin* 768.
- Glyoxylsäure. Ueber die richtige Formel ders. *Perkin* u. *Debus* 272.
- Gold. Trennung des Au u. Ag von Kupfer u. Eisenpyriten (Pat.) *G. Haseltine* 273. Goldgewinnung aus seinen Erzen (Pat.) *T. Bright* 1867. Goldproblemmethoden *W. C. Roberts* 1601. Reaction auf Gold *C. Kern* 1684.
- Gramineen. Rohfaser derselben *A. Stutzer* 575.
- Graphit. Unterstützung für Graphitiegel *C. Griffen* 764.
- Guanidin. Ein neues Triphenylguanidin *W. Weith* u. *B. Schröder* 294. Einwirkung von Säureanhydriden auf Guanidin u. Derivate desselb. *David Mc. Creith* 383, 1181.
- Guano. Verfälschung *F. Jean* 1846.
- Gusseisen. Darstellung (Pat.) *J. C. Coombe* 278.
- Gussstahl (Pat.) *G. Haseltine* 169, *J. H. Johnson* 171, 180.
- H.**
- Haarwaschflüssigkeit (Pat.) *E. Galeer* 168.
- Hämoglobin. Reactionen desselb. *C. Husson* 1855.
- Halogene. Einwirkung von K Cy auf organische Halogenverbindungen *Ad. Claus* 101. Bestimmung der Halogene in organ. Verbindung. *E. Kopp* 769.
- Haloids. Gegenseitige Verdrängung desselb. *A. Potilizin* 766.
- Harn. Neues Verfahren zur Bestimmung des N in demselb. *F. Plehn* 582. Neue Säure im Chloralhorn *Musculus* und *v. Mering* 640, 662. Harnanalysen *A. Pübs* 700. Untersuchung d. Harns Neugeborener *A. Martin*, *C. Ruge* u. *R. Biedermann* 1184. Ueb. d. relativen Gewichtsmengen einzelner Harnbestandtheile *W. Zülzer* 1670.
- Harnsäure. Spaltung desselb. durch H_2O *L. Magnier* u. *de la Source* 777.
- Harnstoff. Bildung des Schwefelharnstoffs aus Cyanamid u. über die Verbindung desselb. mit AgCl. *E. Baumann* 26. - Einige neue Sulfharnstoffverbindungen *Ad. Claus* 41. Bildung d. Harnstoffs im Thierkörper *E. Salkowsky* 116. Einwirkung von Harnstoff auf Asparagin *E. Grimaux* 545, 548, 1852, *J. Guareschi* 1199. Einwirkung von Jod auf Schwefelharnstoff *A. Letni* 767. Z. Kenntniss v. Derivaten d. Harnstoffs und Guanidins *E. Mulder* 1261. Ueber gemischte Sulfocarbamide *W. Weith* 1523. Ueb. Phenylsulfharnstoff *Ph. de Clermont* 1595. Vorl. Mittheil. über vierfach substituirt Harnstoffe *W. Michler* 1664.
- Hefe. Bedeutung des freien O für die Vermehrung d. Hefezellen *O. Brefeld* 421. Ueb. d. invertirenden Bestandtheil d. Hefe *E. Donath* 795.
- Hexyl. Zur Kenntniss d. Derivate d. secundär. Hexylalkohols *J. Uppenkamp* 55.
- Holz. Holzpräservirung (Pat.) *W. A. Lytle* 173, *J. C. Meuburn* 179, *C. P. N. Weatherby* 783. Behandlung (Pat.) *E. T. Hughes* 278. Die Constitution des Tannen- und Pappelholzes *Fr. Bente* 476.
- Hydantoin. Zur Geschichte desselb. *Ad. Bayer* 612.
- I.**
- Indigo. Bereitung eines Indigobales (Pat.) *A. M. Clark* 175. Reduction (Pat.) *J. Dentith* 278.

Indol aus Eiweiss *W. Kühne* 206, *M. Nencki* 336. 722. Dampfdichte dess. *Derselbe* 1517.
Isomerbindungen s. d. Verbindungen selbst.

J.

Jod. Jodgewinnung (Pat.) *J. Thiercelin* 174. Ueber Chlorjod *Oscar Brenken* 487. Ueber die Dichte des Dampfes von JCl_3 *P. Melikoff* 490. Chemisches Gleichgewicht zwischen H u. J in Gasform *G. Lemoine* 544. 642, *Berthelot* 643. Ueber d. Einwirkung v. HJ auf gemischte Aether *R. D. Silva* 1352. 1469. Darstellung von reinem KJ *G. Pellagri* 1357.
Jodsäure. Gegenwart derselb. in d. jodhaltigen Wasserstofflampe *G. Salet* 545.
Jugenderinnerungen eines Chemikers *F. Wähler* 838.

K.

Kalk. Aetzkalksubstitut (Pat.) *G. H. Forbes* 177. Function d. Kalkes bei Keimpflanzen der Feuerbohnen *J. Bülow* 682.
Kautschuck Kautschucksubstit. (Pat.) *B. J. B. Mills* 178. Reinigung des Kautschucks (Pat.) *F. A. Woodcock* 170. Destillationsprodukte dess. *G. Bouchardat* 904. 1197.
Kermes. Zur Bildung des Kermes *H. Wèppen* 528.
Kesselstein. Kesselsteinbeseitigung (Pat.) *R. A. Ray* 178, *E. P. H. Vaughan* 782. Verhütung dess. (Pat.) *D. C. Knub* 1368, *A. Smith* 1368.
Ketone, Einwirkung von HCl auf Ketone u. Bildung d. Triphenylbenzols *H. Heyne* 280. Darstellung v. Ketonen *D. Pauloff* 766. Oxydation d. Ketone *M. Herz* 1021.
Knallsäure. Wirkung von NH_3 und substituirten-Ammoniakén auf Knallquecksilber *A. Steiner* 518. Löslichkeit d. Knallquecksilbers in Ammo-

niakflüssigkeit, Wirkung von H_2S auf dasselbe *A. Steiner* 1177.

Kochsalzgewinnung (Pat.) *F. Bale* 1866.

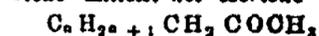
Kohlo. Kohlesurrogat (Pat.) *J. Jones* 168. Gase in Kohlen von Süd-Wales *J. W. Thomas* 550.

Kohlenoxyd für Heizzwecke (Pat.) *J. Baggs* 170. Einwirkung v. Ozon auf CO *J. Remsen* u. *M. S. Southworth* 1414.

Kohlensäure. Darstellung (Pat.) *F. Wirth* 276. Einwirkung von CO_2 auf Lösungen von Natriumsalzen *Seischnoff* 540. 694. Flüssige Kohlensäure in Höhlungen von Mineralien *W. N. Hartley* 1599.

Kohlenstoff. Correctur der Kohlenstoffprocente bei älteren Analysen *H. Schiff* 72. Versuch C direct mit H_2O zu verbinden *P. Schützenberger* u. *A. Bourgeois* 547. 548. Kohlenstoffverbindungen des Fe u. Mn *L. Troost* u. *P. Hautefeuille* 641. Darstellung von Trichlorkohlenstoff (Pat.) *A. Lamoiseau* 784. Ueber Chlorkohlenstoffe (Vorl. Mitth.) *F. Krafft* u. *V. Merz* 1045.

Kohlenwasserstoff. Ueber Verbindungen d. Kohlenwasserstoffe m. Abkömmlingen der Pikrinsäure *C. Liebermann* u. *F. Palm* 377. Ein neuer Kohlenwasserstoff C_7H_{12} *L. Henry* 400. Darstellung der acetylenartigen Kohlenwasserstoffe mittelst der Aldehyde $C_nH_{2n+1}CH_2COH$ *G. Bruylants* 406. Allgemeine Darstellungsmethode acetylenartig. Kohlenwasserstoffe mittelst der Acetone



410. Ueber Oxydation d. Kohlenwasserstoffe durch glühende Metallspiralen *J. Coquillion* 697. Uebergang der aromatischen Kohlenwasserstoffe in gesättigte *F. Wreden* 769. Ein Kohlenwasserstoff C_7H_8 *A. Finner* 898. 1282. Bei der Destillation roher Fettsäuren entstehende Kohlen-

- wasserstoffe *A. Cahours* u. *E. Demarçay* 981. Ueb. Reaktionsverhältnisse einiger Kohlenwasserstoffe bei durchgreifender Chlorirung *F. Krafft* u. *V. Merz* 1296.
- Krappfarbstoffe. *Rosenstiehl* 186. Krappauszug (Pat.) *H. A. Dufrenoy* 1368.
- Kreatin. Kreatinartige Verbindungen aus der aromatischen Gruppe *Peter Griess* 221. 322. Verbindung von Kreatin mit HgO *R. Engel* 546.
- Kreosot. Zur Kenntniss d. Bestandtheile d. Holztheerkreosots *F. Tiemann* u. *B. Mendelsohn* 1136.
- Kresol. Ueb. Binitrokresole *J. Piccard* 685. Siedepunkt d. Pafakresols *H. Schiff* 1201.
- Krystall. Verschiedene Löslichkeit verschiedener Flächengattungen dess. Krystalles *Friedel* 548, *Lecoq de Boisbaudran* 644, *Pfaundler* 777. 828.
- Kupfer. Einwirkung von glühendem Cu auf C_2H_2O - und CS_2 -Dämpfe *P. Carnelly* 120. Kupfer-Manganlegirung (Pat.) *A. Parkes* 176. Nachweisung von Cu im normalen Organismus *Bergeron* und *L'Hôte* 183. Verarbeitung v. Kupferpyriten (Pat.) *J. A. Dixon* 274. Kupferglycosat *M. Fileti* 441. Einwirkung v. Kupfersulfür auf $AgNO_3$ *K. Heumann* 534. Schmelzen von Kupfer (Pat.) *M. Benson* 1865. Kupfergewinnung aus Lösungen (Pat.) *J. F. Duncan* 1866, aus seinen Erzen (Pat.) *A. Gallico* 1869. Darstellung von Kupfersulfid *Champion* und *Pellet* 1470.
- Kupfervitriol. Veränderung mit $CuSO_4$ injicirter Eisenbahnschwellen *M. Poulet* 78.
- L.**
- Leberferment. Einfluss von Säuren und Alkalien auf dasselbe *W. Ebstein* und *J. Müller* 679.
- Legirungen, silberähnliche (Pat.) *J. Keane* 187. Legirungen (Pat.) *A. Parkes* 178, *A. Browns* 179. Legirung für Axenträger (Pat.) *H. Hahn* 276. Eisenlegirung (Pat.) *G. G. de Luna Byron* 276.
- Lepiden. Einige Derivate desselben *N. Zinin* 695. 1681.
- Leuchtgas, s. u. Gas.
- Leucin neben Asparagin im Wicken-saft *C. Cossa* 1857. Dichte dess. *Engel* und *Vilmain* 1363.
- Levulin. Anderweitige Darstellung der Levulinsäure *Fr. Bente* 416.
- Licht. Chemische Lichtstärke von Flammen *A. Riche* und *Ch. Hardy* 182. Ueber die chem. Wirkung des Lichts auf reines u. gefärbtes Bromsilber *H. W. Vogel* 1635.
- Lithium. Einwirkung von Silberoxyd auf $LiCl$, $LiBr$ und LiJ *Kusmitzky* 263. Vorkommen des Lithium in d. Sedimentärgesteinen *A. Hilger* 335.
- Löslichkeit. Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten *W. Alexejeff* 265. Löslichkeitsbestimmungen *H. Lünprich* 350, *V. Meyer* 998. Löslichkeit von $NaNO_3$ in H_2O *A. Ditte* 699.
- Lösungen. Uebersättigte Lösungen von Gasen und Flüssigkeiten *D. Gernez* 74. Ungleiche Wirkung verschiedener isomorpher Substanzen auf ein u. dieselbe übersättigte Lösung *Lecoq de Boisbaudran* 546. 547.
- Löthrohr. Eine Standvorrichtung zu dems. *Landauer* 877. Gebläse hierzu 1476.
- Luft. Kohlensäuregehalt derselben *G. Tusandier* 642. Ausdehnungscoefficient derselben *D. Mendelejeff* u. *N. Kojander* 1681.
- M.**
- Magensaft *Rabukau* 76.
- Malonsäure. Bemerkung zur Arbeit *Petrieff's* über Dibrommalonsäure *J. H. van 't Hoff* 855. Erwiderung hierzu *W. Petrieff* 780.
- Malz-Behandlung (Pat.) *W. Garton* 1866.

- Mangan.** Manganrückständerregeneration (Pat.) *F. Kuhlmann* 167. Ein neues Mangansuperoxyhydrat *Rammelsberg* 233.
- Manganosit**, ein neues Mineral von von Långbanshyttan in Wernland *C. Blomstrand* 130.
- Mannit.** Drehungsvermögen desselben *G. Bouchardat* 132.
- Mariotte'sches Gesetz.** Erwiderung an Hrn. D. Mendelejeff *P. A. Siljeström* 576. Bemerkung hierzu *D. Mendelejeff* 744.
- Maschinenschmiere** (Pat.) *E. G. P. Thomas* 279. Metallische Maschinenschmiere (Pat.) *O. Trossin* 278.
- Melamin.** Die Constitution d. Tetraphenylmelamins *Weith* und *Ebert* 774. 912.
- Mercaptan.** Zwei Derivate d. Quecksilbermercaptids *C. L. Jackson* und *A. Oppenheim* 1032. Ueber Oxymercaptane *R. Biedermann* 1674.
- Mesidin** *A. W. Hofmann* 61.
- Mesitol** *R. Biedermann* und *A. Ledoux* 57. 250.
- Mesitylen.** Ueb. propylhaltige Homologe d. Mesitylens. *O. Jacobsen* 1258.
- Metalle.** Zur Kenntniss d. Erdmetalle *P. T. Cleve* 128. Zur krystallographischen Kenntniss der Erdmetalle *H. Topsos* 129. Volenz der seltenen Erdmetalle *L. F. Nilson* 655. Weissmetall (Pat.) *S. L. Delatot* 1365.
- Metaverbindungen**, s. d. Verbindungen selbst.
- Meteorit.** Analyse zweier Meteoriten *L. Smith* 904. Ueber einen ausschliesslich aus Fe bestehenden *L. Smith* 1192.
- Methan.** Einwirkung von salpeters. Diazobenzol auf Natriumnitromethan *Friese* 976.
- Methyl.** Methyl- und Benzylmonoselenid *C. Loring Jackson* 109. Oxydationsprodukte des Methylalkohols durch elektrolyt. *O. A. Renard* 182. Ueber die Chlorsubstitutionsprodukte des Methoxyds *Friedel* 548. 642. 777. 1193. 1347. Bestimmung d. Methylalkohols im C_2H_6O *A. Riche* und *Ch. Bardy* 697. Einwirkung von Zinkmethyl auf das Chloranhydrid der Phenyllessigsäure *A. Popoff* 768. Einwirkung von Cl auf Trimethylcarbinol *F. Loidl* 1017.
- Microzyma** *J. Béchamp* 1347.
- Milch.** Methoden der Milchanalyse *Gerber* 489. Gesunde u. ungesunde Milch *A. H. Smees* 780. Milchpräserviren (Pat.) *A. M. Clark* und *J. G. Borden* 781. Ueber den Stickstoffgehalt der Frauen- und Kuhmilch *M. Nencki* 1046.
- Milchsäure.** Reduction d. Trichlormilchsäureäthers mit Zn und HCl *W. Rudneff* 434. Ueber isomere Milchsäuren *J. Wislicenus* 1206.
- Mineral.** Ueber ein neues Mineral (Manganosit) von Langbanshyttan in Wernland *C. Blomstrand* 130. Ueb. einige Neu-Schottland-Mineralien *H. Howe* 781.
- Mineralwässer.** Vergleich zwischen den natürlichen und künstlichen Mineralwässern des Handels *A. Almén* 129. Entstehung d. alkalischen Sulfure in den Mineralwässern *E. Pollacci* 440. Bestandtheile d. Mineralquelle zu Birresborn *H. Vohl* 611.
- Molekulare Umlagerungen.** Zur Frage über dieselben *Jul. Post* 1547.
- Molybdänsäure.** Reduction derselben *H. Schiff* 258.
- Monazit** u. Xenotim, künstliche Darstellung derselben *F. Radominski* 183 und 186.
- Morin.** Ueber d. Paramorin *R. Benedikt* 605.

N.

- Nahrungstoffe, Präserviren** pflanzlicher (Pat.) *A. M. Clark* 178. Mineralische (Pat.) *B. Hunt* 785.
- Naphtalin.** Ueber Naphtalindisulfosäuren (Vorl. Mitth.) *R. Ebert* und

- V. Merz 917. Darstellung von Binitronaphtalin *E. Durrnell* 1470. Ueb. neue Naphtalinacrivats *C. Senhofer* 1486.
- Naphtoësäure. Zur Kenntniss der β -Naphtoësäure *P. Vieth* 1278, *O. Hausmann* 1505.
- Naphtol. Ueb. Nitronaphtol *C. Liebermann* 689.
- Naphtyl. Ueber Mononitrobenzonnaphtylamide, Dinitrobenzonnaphtylamid u. Abkömmlinge *P. Ebell* 562. Ueber d. isomere β -Naphtylamin *C. Liebermann* und *Fr. Scheiding* 1108, *Fr. Scheiding* 1651.
- Naphtylen, Darstellung des Oxynaphtylens *Dianin* 166.
- Natrium. Darstellung von Aetznatron (Pat.) *A. R. Arrot* 178. Das Hydrat $\text{Na Cl} + 10 \text{H}_2\text{O}$ *D. Mendelejeff* 540. Reactionsprodukte von Na auf C_2H_2 *Kern* 541. Darstellung v. NaHCO_3 (Pat.) *J. Richards* 1365.
- Nekrolog auf Johann Gottlieb *R. Maly* 448; auf M. Kirpitschew *D. Mendelejeff* 539; auf Friedr. Willh. Hasenclever *H. Landolt* 703; auf *Fr. Rochleder* *H. Hlasiwetz* 1702; auf *Karl Weltzien* *K. Birnbaum* 1698; auf *Fr. Rupstein* *F. Tiemann* 1712.
- Nickel. Ueberziehen mit Ni (Pat.) *W. R. Lake* 179.
- Niobsäure und Tantalsäure *A. Joly* 1350.
- Nitrile. Ueber aromatische Nitrile *V. Merz* und *K. Schelnberger* 1630.
- Nitroverbindungen, s. a. d. Verbindungen selbst. Einwirkung von Säuren auf nitrierte Fettkörper *Vict. Meyer* u. *J. Locher* 219. 769. Zur Kenntniss der Nitroverbindungen *J. Tscherniak* 608. 773. Ueb. Dinitroverbindungen der Fettreihe *E. ter Meer* 1080. Einwirkung von K Cy auf halogensubstituirte Nitroverbindungen *V. v. Richter* 1418.
- Nitrolsäure. Ueber Methylnitrolsäure *J. Tscherniak* 114.
- Nitrosoverbindungen. Ueber aromatische Nitroso-substitutionsprodukte *Ad. Baeyer* 614. Ueb. Nitrosonaphtalin 615. Ueber Nitrosodimethylanilin *C. Schrambe* 616. Ueber Nitrosodifäthylanilin *Ad. Kopp* 621. Ueb. Nitrosophenol *E. ter Meer* 622, *C. Jüger* 894. Ueb. Nitrosonaphtol *F. Fuchs* 625. 1022. Ueber Binitrosoresorcin *Alb. Fitz* 631. Ueber Nitrososamarin *A. Borodin* 933. Einwirkung aromatischer Amine auf Nitrosophenol und Nitrosodimethylanilin *C. Kinich* 1026. Ueb. das Azophenol *C. Jaeger* 1499. Ueb. d. Nitrosothymol u. dessen Derivate *R. Schiff* 1500.

O.

- Oetyl. Ueber einige Derivate des secundären Oetylalkohols *H. Juhn* 808
- Oel, Leinölsubstitut (Pat.) *J. E. Tavernet* 163. Säurefreies Schmieröl (Pat.) *F. W. Colls* 173. Behandlung von Oelen (Patent) *H. Hutcheson* 276. Mineralöltreinigung (Pat.) *J. S. Muir* 277. Leinölgummi (Pat.) *W. R. Lake* 1365.
- Oenanthyl. Ueber einige Derivate der normalen Oenanthylsäure *A. Helms* 1167.
- Oleandrin *C. Betelli* 1197.
- Orcein *C. Liebermann* 1649.
- Orcin. Maassanalytische Bestimmung desselben in den Färbeflechten des Handels *S. Reymann* 790.
- Oxalsäure. Wirkung entwässerter auf Alkohole *Lorin* 1351.
- Oxysäuren der Fettreihe *Markownikoff* 165.
- Oxyverbindungen, s. a. die einfachen Verbindungen.
- Ozon. Darstellung (Pat.) *J. H. Johnson* 171. 275. Ozongehalt der Luft *G. Bellucci* 905.

P.

- Papier. Papierbrei aus Holzfaser (Pat.) *E. Bevan* 169. *W. Weldon* 781; aus

- Stroh, Espartogras, Flachs (Pat.) *F. B. Houghton* 172. direct aus Pflanzenfaser (Pat.) *P. Gray* 174. Aschenbestimmung von schwedisch. Papier *K. Lisenko* 264. Verworfung der rückständ. alkal. Laugen (Pat.) *D. A. Kysle* u. *W. H. Bowers* 273. Rohstoffe zur Papierfabrikation *Aimed Girard* 437.
- Paraffin. Bleichen dess. (Pat.) *A. Smith* u. *F. Field* 782.
- Patente. Blutdünger *L. O. Inriuth* u. *H. P. Lissagaray* 166. Künstlicher Brennstoff *A. P. Vassard* 167. Darstellung v. Leuchtgas *W. Wright* 167. Glaubersalzdarstellung mit Chlorgewinnung *J. Hargreaves* & *T. Robinson* 167. Sill erdähnliche Legirung *J. Keene* 167. Regeneration d. Manganrückstände *F. Kuhlmann* 167. Haarwaschflüssigkeit *Elise Galeer* 168. Chlorfabrikation *W. Weldon* 168. Surrogat-Kohle *J. Jones* 168. Darstellung v. Leuchtgas *S. B. Darwin* 169. Gefahrloses Sprengmittel *E. A. L. Roberts* 169. Papierbrei aus Holzfaser *E. Bevan* 169. Behandlung v. Gussstahl *G. Haseltine* 169. Darstellung von kohlen-saurem Baryt *E. T. Hughes* 169. Behandlung d. Wässer, die zum Waschen d. Wolle gedient haben *E. T. Hughes* 169. Darstellung einer neuen Theerfarbe *A. Newton* 170. Darstellung v. Glucose *F. E. Plarse* 170. Kohlenoxyd für Heizzwecke *J. Esaggs* 170. Düngmittel *P. Jensen* 170. Brauen u. Präserviren v. Bier *A. M. Clark* 170. Reinigung v. Kautschuck *F. A. Woodcock* 171. Desinfectionsmittel *C. Roberts* 171. Pyroxyline-Fabrikation *D. Bickford* 171. Firniss *R. Sim* u. *A. Morgan* 171. Gussstahl-Fabrikation *J. H. Johnson* 171. Darstellung von Ozon für industrielle Zwecke *J. H. Johnson* 171. Behandlg. ammoniakalischer Wässer *A. W. Ellis* 172. Verzinnen auf galvanischem Wege *T. Fear* 172. Behandlung d. Rückstände d. Destillation v. Ammoniak aus Gaswässern *A. W. Ellis* 172. Eisen- und Stahlfabrikation *H. Larkin* 172. Papierbrei aus Stroh, Espartogras, Flachs *F. B. Houghton* 172. Gelber Farbstoff *A. M. Clark* 172. Wasserdichte Composition *W. Morris* 172. Präservation von pflanzlichen Nahrungstoffen *A. M. Clark* 173. Eisen- u. Stahlfabrikation *T. J. Smith* 173. Feuerfester Thon *W. H. Footh sen.* u. *W. H. Footh jun.* 173. Präservirung von Holz *W. A. Lyttle* 173. Substitut f. Leinöl *J. E. Travenet* 173. Säurefreies Schmieröl *F. W. Colls* 173. Darstellung v. Wasserstoff *J. Duggs* 173. Papierbrei direkt aus Pflanzenfaser *P. Gray* 174. Neue Farbstoffe *J. H. Johnson* 174. Gewinnung v. Jod *L. Thiercelin* 174. Desinfectionsmittel *General Scott* 174. Bereitung eines Indigobades *A. M. Clark* 175. Sprengmittel *A. V. Newton* 175. Eisen- u. Stahlfabrikation *A. Browne* 175. Bleichen v. Faserstoffen, insbesondere d. Jute *J. F. W. Hedges* 175. Anthracen-Raffination *C. Caspers* 175. Chlorfabrikation *C. Wigg* 175. Kupfer-Mangan-Legirung *A. Parkes* 176. Direkte Darstellung v. Soda aus Kochsalz *A. L. Fletcher* 176. Substitut f. Aetzkalk *G. H. Forbes* 177. Trocknen des Leuchtgases *W. R. Lake* 176. Leuchtgas-Fabrikation *W. H. Spencer* 177. Rostschutz-Anstrich *H. P. Scott* 177. Rostschutzfirniss f. Eisen *W. H. Sterling* 177. Direkte Darstellung von Eisen u. Stahl *G. Haseltine* 177. Behandlung d. Cloakenwässer *J. Leigh* 177. Darstellung v. Chromsäure u. chromsaurem Baryt *D. G. Fitz-Gerald* u. *B. C. Malloy* 177. Substitut für Kautschuk *B. J. B. Mills* 178. Beseitigung v. Kesselstein *R. A. Ray* 178. Legirungen *A. Parkes* 178. Präservirung von Holz 178. Dar-

- stellung v. Aetznatron *A. R. Arrol* 178. Ueberziehen mit Nickel *W. R. Lake* 179. Wolfram-Titan-Mangan-Eisen *A. Browne* 179. Gerben von Häuten *G. Haseltine* 179. Destillation v. bituminösem Schiefer *E. Meldrum* 179. Präservirung v. Holz *J. C. Mewburn* 179. Behandlung von verdünntem Chlor *W. Weldon* 180. Behandlung von Cloakenwässern *F. Jacobsen* 180. Glasfabrikation *D. C. Knab* 180. Gussstahlfabrikation *J. H. Johnson* 180. Behandlung von Cloakenwässern *W. Withs* 180. Behandlung v. Cloakenwässern *I. Robry* 180. Trennung v. Eisen- u. Kupfererzen *F. I. Kling* 180. Behandlung der Cloakenwässer *Rawson, Sillar Stator* u. *Wilson* 181. Reinigung v. Leuchtgas *A. G. Vernon Harcourt* u. *F. W. Fison* 181. Gewinnung des Schwefels aus Eisenoxyd von Gaswerken *F. W. Freestone* u. *I. Humphris* 181. Terpentinharzöl *G. Haseltine* 181. Wiedergewinnung d. Zinnes v. Weissblechabfällen *H. W. Hauberg* 181. Düngmittel *W. Crookes* 181. Fabrikation v. Soda u. Pottasche *C. D. Abel* 181. Wasserdichte Composition *I. Macintosh* 273. Verwerthung der in der Papierbreidardstellung benutzten alkalischen Laugen *D. A. Fyfe* u. *W. H. Bowers* 273. Trennung des Goldes u. Silbers v. Kupfer und Eisenpyriten *G. Haseltine* 273. Verarbeitung v. Kupferpyriten *I. A. Dixon* 274. Sprengmittel *W. B. Brain* 274. Darstellung v. kohlen-saurem Baryt *E. T. Houghes* 274. Präserviren v. Bier *A. W. Gillmann* u. *S. Spencer* 274. Darstellung von phosphorsaurem Kalk *P. Spence* 274. Neuer blauer Farbstoff *C. D. Abel* 275. Reinigung v. Zuckersäften *I. M. O. Tamin* 275. Farbstoff f. Kattun-druck *A. V. Newton* 275. Schwefel-säure-Fabrikation *H. Sprengel* 275. Darstellung von Ozon *I. H. Johnson* 275. Darstellung v. Kohlensäure *F. Wirth* 276. Legirung f. Axenträger *H. Hahn* 276. Darstellung einer Eisen-legirung *G. G. de Luna Byron* 276. Chlorfabrikation *H. Deacon* 276. Baucement *C. Wood* 276. Behandlung v. Oelen *R. Hutchinson* 276. Licht für Photographie *E. K. I. Sell* 276. Reinigen u. Bleichen von Woll- u. Baumwollgespinsten *W. A. Whits* 277. Rectification von Mineralölen *I. S. Muir* 277. Versilbern und Vergolden v. Eisen *S. L. Delatol* 277. Raffination von Roh Eisen *I. E. Sherman* Alkalfabrikation *H. Deacon* 277. Darstellung v. reinem Guss Eisen *I. C. Coombe* 278. Wiedergewinnung von Zinn *Prof. C. V. Zenger* 278. Metallische Maschinenschmiere *O. Trossin* 278. Deodorisiren v. Petroleum *R. W. Medlen* 278. Behandlung v. Holz *E. T. Hughes* 278. Reduction v. Indigo *T. Dentith* 278. Entfärben und Trocknen v. Zucker *W. E. Newton* 278. Entschwefelung v. Aetznatron u. Aetzammoniak *E. Smith* 279. Farbstoff aus Gasreinigungsmaterialien *J. Rowley* 279. Maschinenschmiere *E. G. P. Thomas* 279. Seidenfabrikation *U. de Lungo* 279. Gewinnung v. Salzsäure *J. Young* 781. Papierbrei aus Holzfasern *W. Weldon* 781. Präserviren v. Milch *A. M. Clark* 781. Leuchtgasfabrikation *M. Benson* 781. Schiesspulverfabrikation *B. Hoffmark* 781. Mittel gegen Kesselstein *F. P. H. Vaughan* 782. Darstellung v. Soda *W. Weldon* 782. Schutzanstrich für Schiffsböden *H. Rahtjen* 782. Bleichen v. Paraffin *A. Smith* u. *F. Field* 782. Präserviren v. Holz *C. P. N. Weatherby* 783. Schweißen v. Stahlplatten *W. R. Lake* 783. Künstlicher Dünger *J. H. S. Wildsmith* 783. Synthetische Fabrikation v. Ammoniak *H. Kenyon* u. *J. Swindells* 783. Wiedergewinnung d. Zinns aus Abfällen v. verzinnem Eisen *G. Haseltine* 783.

- Eisen- u. Stahlfabrikation *C. W. Siemens* 784. Cement *General Scott* 784. Darstellung v. Trichlorkohlenstoff *A. E. Damoiseau* 784. Calciniren v. Seegewächsen *A. Collet* u. *P. Lavigasse* 784. Schiesspulver *J. Fenton* 784. Gewinnung v. Salzsäure *A. R. Arrol* 784. Behandlung v. Seegewächsen *Collet, de Lavigasse* u. *de Beauregard* 784. Darstellung v. Aluminium *A. V. Newton* 784. Neue Anilinfarbe *J. Casthelax* 785. Mineral-Nährstoffe *B. Hunt* 785. Schutzfirnis für Gewebe, Papier u. dgl. *J. H. Johnson* 1868. Reinigung v. Speisewasser u. Mittel zur Verhütung d. Kesselsteinbildung *D. C. Knab* 1868. Appretur f. Garne u. Gespinnste *S. Rawthorne* u. *J. Hartley* 1868. Künstl. Dünger *J. A. Corkran* 1864. Raffiniren von Talg *J. A. Miller* 1864. Chemische Zersetzung mittelst Wasserdampfes *H. Deacon* 1864. Beize f. Baumwollenwaaren *F. J. Bird* 1864. Darstellg. v. Bleiweiss *B. C. Molloy* u. *D. G. Fitzgerald* 1864. Weissmetall *S. L. Delalot* 1865. Gewinnung v. rohem Anthracen *E. F. R. Lucas* 1865. Darstellung von Natronbicarbonat *J. Richards* 1865. Eisenlegierungen *A. Browne* 1865. Leinölgummi *W. R. Lake* 1865. Schweißen v. Kupfer *M. Benson* 1865. Behandlung v. Malz *W. Garton* 1866. Verbessertes Zinkweiss *J. B. Orr* 1866. Salzgewinnung aus Soole *F. Bals* 1866. Niederschlagen von Kupfer aus seinen Lösungen *J. T. Duncan* 1866. Künstl. Darstellung v. Salicylsäure u. ihrer Homologen *J. H. Johnson* 1866. Reinigung v. Zucker *J. Stenhouse* 1867. Künstl. Butter *E. G. Brewer* 1867. Gewinnung v. Gold aus seinen Erzen *T. Bright* 1867. Künstl. Darstellung v. Vanillin *W. Haarmann* 1867. Präservirung v. Eiern *J. H. Johnson* 1867. Darstellung v. Glanbersalz *W. Hunt* 1867. Raffiniren v. Eisen u. Stahl *P. M. Parsons* 1868. Darstellung v. Barium- u. Strontiumcarbonat *E. T. Hughes* 1868. Reinigung v. Dampfkessel-Speisewasser *A. Smith* 1868. Neues Produkt aus Petroleum *W. H. Cheesbrough* 1868. Krapp-Auszug *H. A. Dufresne* 1868. Lösemischung f. Firnis *M. Zingler* 1869. Eiserverzögerungsmaschine *J. Harrison* 1869. Raffiniren von Eisen u. Stahl *H. J. V. Day* 1869. Fabrikation v. Alizarin u. Isopurpurin *G. Auerbach* u. *T. Gessert* 1869. Gewinnung von Kupfer aus seinen Erzen *A. Gallico* 1869. Galenit, ein neuer Bleifarbstoff *J. David* 1869. Schwarze Anstrichfarbe *R. Owen* 1869.
- Petroleum. Desodoration (Pat.) *R. W. Medlen* 278. Neues Produkt aus Petroleum (Pat.) *W. H. Cheesbrough* 1868.
- Pflanzenschleime *Giraud* 340.
- Pflaumen. Ueber Zucker- und Säuregehalt und Gaswechsel reifender Pflaumen *M. Mercadante* 822.
- Phenanthren. Eine Reaction des Phenanthrenchinons *Aug. Laubenheimer* 224.
- Phenetol. Leichte Darstellungsweise von Di- u. Trinitrophenetol *P. T. Austen* 666.
- Phenol. Neue Nitroverbindungen dess. *A. Bantlin* 21. Einwirkung salpetriger Säure auf Phenol *P. Wessely* 98. Ueber Nitrophenolabkömmlinge *Armstrong* 120. Ueber isomere Veränderungen in der Phenolreihe *Armstrong* 551. Zur Kenntniss der Phenolsulfosäuren *E. Schrader* 759. Reduction des Dinitrophenols *V. Hemilian* 768. Ueber Para- u. Orthojodphenol *E. Nölting* u. *G. Wrzesinski* 820. Eigenschaften der Salze und Aether der drei isomeren Mononitro-, der mit α u. β bezeichneten Dinitrophenole und der Pikrinsäure *J. Post* und *H. Mehrrens* 1549.
- Phenyl. Ueber die Phenyl- u. Aethyl-

- sulfacetsäuren und daraus abgeleitete Sulfoverbindungen *J. P. Claesson* 120. Ueber eine neue Synthese des Phenylisobutans *H. Köhler* u. *B. Aronheim* 509. Ueber Cyanphenylalkohol *P. Griess* 859. Ueber Diphenylnitrosamin *O. N. Witt* 820, 855. Ueber Derivate d. Diphenylamins *H. Gnehm* 925, 1040. Ueber Diphenylaminblau *E. Willm* u. *Ch. Girard* 1195. Ueber Phenylacdiamin *A. Bernthsen* 1319. Toluylphenyl *T. Carnelly* 1406.
- Phenylen. Azophenylen *A. Claus* 37. Ueber Phenyleharnstoff *R. B. Warder* 1180.
- Phloroglucin. Ueber neue Derivate desselben 967.
- Phosphenylsäure s. u. Phosphor. Ueber substituirte Derivate derselben *E. Benzinger* 500.
- Phosphine. Ueber substituirte Phenylphosphine *J. Ananoff* 493.
- Phosphor. Ausdehnungscoefficient dess. *Pisati* u. *de Franchis* 70. Ueber die Einwirkung von PCl_3 auf Säureamide *O. Wallach* 299. Einwirkung von PCl_3 auf Phenylloxaminsäureäthyläther *H. Klinger* 310. Einwirkung von PCl_3 auf substituirte Amide einbasischer Säuren *O. Wallach* und *Meinh. Hoffmann* 313, 1567. Einwirkung von PCl_3 auf Amide der Sulfosäuren *O. Wallach* und *Th. Huth* 317. Ueber aromatische Phosphorverbindungen *A. Michaelis* 493, *H. Lange* 502, *Michaelis* u. *Grueff* 922, 1304, *derselbe* u. *F. Kammerer* 1306, *ders.* u. *Benzinger* 1310, *ders.* u. *H. Lange* 1313.
- Phosphorige Säure. Constitution *ders.* *A. Michaelis* 504.
- Phosphorsäure. Trimetaphosphorsäure *C. G. Lindbom* 122. Phosphate und Superphosphate *A. Millot* und *Maquenne* 186. Volumetrische Bestimmung der Phosphorsäure mit Molybdänsäure *J. Macagno* 258, *H. Schiff* 258. Darstellung von Calciumphosphat (Pat.) *P. Spence* 274. Fabrication von Calciumsuperphosphat *Thibault* 699. Trennung der Phosphorsäure von Thonerde und Eisenoxydul *W. Flight* 764. Löslichkeit des Eisenoxydphosphats *F. Sisti* 305. Zur Kenntniss der phenyliten Phosphorsäuren *O. Wallach* u. *Th. Heymer* 1235. Ueber Phenylphosphorsäure u. Chloride ders. *G. Jacobsen* 1519.
- Photographie. Abnorme Wirkung einiger Farbstoffe auf die Lichtempfindlichkeit photographischer Platten *H. W. Vogel* 95. Licht für Photographie (Pat.) *E. E. J. Sell* 276.
- Phthalensäure das Reductionsprodukt d. Benzoylisophthalensäure *Th. Zincke* 319.
- Pilocarpin. Ein neues Alkaloid aus *Pilocarpus pinnatus* *E. Hardy* 1594.
- Pinakolin, drei neue *A. Wischnegradsky* 541.
- Pinakon $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$ *G. Lauerowitsch* 767.
- Platin. Cyanverbindungen des Platins *N. O. Holst* 124. Dem Cassiuspurpur ähnliche Platinverbindung *A. Mermel* u. *B. Delachanal* 1353. Specif. Gew. von Platin und Iridium *Deville* und *Debray* 1591.
- Preisaufgaben des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des deutschen Reiches 137. Angabe eines Verfahrens um Gyps gegen Waschungen widerstandsfähig zu machen 191. Angabe einer Masse zur Herstellung von Abgüssen von Kunstwerken 192. Preisaufg. der Société industrielle de Rouen 1603. Des Vereins für Gewerbeleiß (Berlin) 1. Anilinschwarz, 2. Hartglas 1689.
- Propan. Ueber das Verhalten des Dinitropropan und der Acetylnitrosäure gegen Sn und HCl *V. Meyer* und *J. Locher* 769. Darstellung von Dinitropropan und Broupierin *V. Meyer* 816.
- Propargylverbindungen *L. Hency* 398.

- Propionsäure.** Ueber den Schmelzpunkt der Dibrompropionsäure *B. Tollens* 1452.
- Propyl.** Ueber Schwefelverbindungen der Isopropylreihe *Ad. Claus* 532. Ueber Isopropyl- und Allylthodanür *G. Gerlich* 650. Isopropylhexylketon *A. Popoff* 1683.
- Propylen.** Ueber Dichlorpropylene *A. Martihoff* 1318. Ueber Propylenmonochlorhydrin *L. Henry* 1468. Einwirkung von unterchloriger Säure auf Propylen *W. Markownikoff* 1683.
- Pseudomorphen v. d. Gestalt des Orthoklas** *J. A. Phillipps* 778.
- Pyrogallol.** Wirkung von Cl auf Pyrogallol *J. Stenhouse* 780.
- Pyroxylinfabrikation (Pat.)** *D. Bickfeld* 171.
- Q.**
- Quecksilber.** Ueber specif. Wärme des Quecksilbergases *A. Kundt* und *E. Warburg* 945. Ueber d. Wärmecapazität der Gase und insbesondere des Quecksilberdampfes *Al. Naumann* 1063. Erwiderung hierzu *A. Kundt* u. *E. Warburg* 1514. Zers. d. weissen Präcipitats durch Jod. *F. A. Flückiger* 1619.
- Quercit.** Ueber denselben *F. W. Homann* 1039.
- R.**
- Rost.** Rostschutzanstrich (Pat.) *H. P. Scott* 177. *W. H. Sterling* 177.
- Rubidium.** Einige neue Salze und Reactionen desselben *R. Godéffroy* 9.
- Ruthenium.** Verbindungen *H. Sainte-Claire-Deville* u. *H. Debray* 339.
- S.**
- Saccharose s. u. Zucker.**
- Säuren.** Wirkung einer schwachen Säure auf das Salz einer stärkeren *H. Hübner* und *H. Wiesinger* 466. Bemerkung zu dieser Abhandlung *L. Pfaueller* 653. Bemerkung zu dieser Bemerkung *H. Hübner* 806. Zur Synthese arom. Säuren *W. Weith* u. *Al. Landolt* 715.
- Salmiak.** Molekulare Natur desselben und ähnlicher Verbindungen *W. Lossen* 47. Constitution des Salmiaks und der Ammoniumverbindungen *Vict. Meyer* und *M. Levo* 233. Die Einwirkung von Methylalkohol auf Salmiak *W. Weith* 458. 773.
- Salicylsäure.** Darstellung schneeweisser aus roher *Aug. Rautert* 537. Ueber Chlorsalicylsäure *F. Beilstein* 816. Umwandlung der Salicylsäure im Organismus *Piccard* 817. Zwei Nitrosalicylsäuren und ihre Verwerthung zur Bestimmung der Natur des H-Atome im C_6H_6 *H. Hübner* 1215. Künstliche Darstellung d. Salicylsäure und ihrer Homologen (Pat.) *J. H. Johnson* 1366. Beitrag zur Beurtheilung der Salicylsäurefrage *W. Hempel* 1657.
- Salpeter.** Ueber Natronsalpeter Südamerikas *V. L'Olivier* 1468.
- Salpetersäure.** Dissociation derselben *P. Braham* und *J. W. Gatehouse* 446. Verhalten derselben gegen Cu Hg etc. in Gegenwart von Nitraten *J. J. Ackworth* 831.
- Salpetrige Säure.** Nitritbildung durch Bacterien *E. Meusel* 1214. Berichtigung hierzu *M. Traube* 1408. Erwiderung hierauf *E. Meusel* 1653.
- Salze.** Die kreisende Bewegung gewisser Salze an der Wasseroberfläche *H. Lescoeur* 1363. Constitution der Salze in Lösung *Berthelot* 1591.
- Salzsäure.** Gewinnung (Pat.) *Young* 781, *A. R. Arrot* 784.
- Santonsäure.** Ueber Acetylsantonsäure *F. Sestini* 821.
- Sarkosin.** Das Verhalten desselben im Organismus *E. Baumann* und *J. v. Mering* 584, *E. Salkowski* 638.
- Sauerstoff.** Einwirkung von electrolytischem O auf C_2H_6O *A. Rénard* 132. Einige Reagentien auf freien

- O. O. *Brefeld* 421. Freiwerden von 1 Vol. O beim Absorbieren von 2 Vol. Cl in Fällen wo O durch Cl ersetzt wird *A. W. Hofmann* 549. Die Wirkung von O auf Steinkohle u. Paraffin *N. Jazukowitsch* 768. Sauerstoffabscheidung aus Pflanzentheilen b. Abwesenheit von CO₂, *A. Meyer* 1088. Titration des Sauerstoffs *D. Freire* 1347.
- Schiefer. Destillation von bituminösem Schiefer (Pat.) *E. Meldrum* 179. *J. T. Colemann* 778.
- Schiesspulver (Pat.) *B. Hoffmark* 781. *J. Fenton* 784. Zers. desselb. beim Feuern *Debus* 1600.
- Schmelzpunkt. Bestimmung *J. Piccard* 687.
- Schutzanstrich für Schiffsböden (Pat.) *H. Rahtjen* 782.
- Schwämme. Die Lebensprocesse einiger Schwämme *A. Müntz* 131.
- Schwefel. Oxydation desselben in Gegenwart von H₂O und CuCO₃. *Brugnatelli* u. *Peloggio* 71. Schwefelregeneration (Pat.) *J. W. Freestone* und *J. Humphris* 181. Entschwefelung von Aetzammoniak (Pat.) *E. Smith* 279. Directe Oxydation durch den O der Luft *E. Pollacci* 1198. Ueb. französ. Schwefelkiese *A. Girard* und *H. Morin* 1345.
- Schwefelkohlenstoff. Das Spectrum d. Sell'schen Schwefelkohlenstofflampe *H. W. Vogel* 96. Einwirkung des Lichtes auf CS₂ *Sidot* 981. Bestimmung des CS₂ in Sulfocarbonaten *Delachanal* und *Mermet* 1192. *David* und *Rommier* 1194. Einwirkung von Na₂S₂ auf CS₂ *A. Gellis* 1351. Doppelsulfocarbonat von K und Ni *A. Mermet* 1353. Bestimmung d. CS₂ im Leuchtgas *Vern. Harcourt* 1599. Ueber CS₂ *L. H. Friedburg* 1616.
- Schwefelsäure. Einwirkung von H₂SO₄ auf Pb *A. Bauer* 210. Schwefelsäurefabrikation (Pat.) *H. Sprengel* 275. Schwefelsäuredestillation *Bobierre* 340. Einwirkung d. Sulfurylhydroxylechlorids auf Alkohole *Marjan Orlovsky* 332. Bequeme Darstellungsweise von Sulfurylchlorid *P. Behrend* 1004. Zur Aufklärung (SO₂ in den gasförmigen Röstprodukten d. Pyrite) *F. Munck* 1283. Verhalten frisch gekochter Schwefelsäure *Maumene* 1361. Abnutzung der Platinapparate b. d. Concentriren der Schwefelsäure *A. Scheurer-Kestner* 1593.
- Schwefelwasserstoff. Dissociation d. Schwefel-, Selen- u. Tellurwasserstoffs *Beketoff* 263.
- Schweflige Säure. Oxydation zu H₂SO₄ *Scheurer-Kestner* 669. 776.
- Seife. Fabrikation (Pat.) *U. de Lungo* 279.
- Senföel. Einige Bemerkungen über d. Senföel *A. W. Hofmann* 105.
- Silber. Ausscheid. d. Ag aus AgNO₃ durch Wasserstoff *Beketoff* u. *Russel* 165. Vorkommen v. AgJ im südl. Ural *Eremeff* 264. Reduction von AgNO₃ durch Uranoxydul *Isambert* 697. Geschwärztes Chlorsilber *E. Frhr. v. Bibra* 741.
- Silicium. Einwirkung v. Fluorsilicium auf Natriumäthylat *L. Klippert* 713. Siliciumeisen u. Mangan *Troost* und *Hautefeuille* 1349.
- Soda. Sodafabrikation *C. Lieber* 49. (Pat.) *W. Weldon* 782. Direkte Darstellung v. Soda aus NaCl (Pat.) *A. E. Fletcher* 176. Fabrikation v. Soda u. Pottasche (Pat.) *C. D. Abel* 181.
- Spectrum der Sell'schen CS₂-Lampe *H. W. Vogel* 96. Ueber die Absorptionsspectra verschied. Farbstoffe u. ihre Anwendung zur Entdeckung v. Verfälschungen ders. 1246. Ueb. d. Absorptionsspectren einiger Salze der Eisengruppe u. ihre Anwendung auf d. Analyse *H. W. Vogel* 1583.
- Sphärosiderit. Lagerstätte desselb. *D. Mendelejeff* und *Inostranzeff* 262.
- Sprengmittel, gefahrloses (Pat.) *E.*

- A. L. Roberts* 169. Sprengmittel (Pat.) *A. V. Newton* 175. (Pat.) *W. B. Brain* 274.
- Stärke, lösliche (Amylogen) *L. Bon-donneau* 438. Wirkung verschiedener Oxydationsmittel auf lösliche Stärke *Reichardt* 1020.
- Stahl. Schweißen von Stahlplatten (Pat.) *W. R. Lake* 783.
- Stearinsäure. Zersetzung ders. bei Destillation unter Druck *G. Johnston* 1465.
- Stickstoff. Der mittlere Stickstoffgehalt d. Hülsenfrüchte *P. Stefanelli* 439. Ueb. d. Oxydation einiger stickstoffhaltiger organ. Verbindungen *O. Wallach* u. *L. Claisen* 1237. Stickstoffeisen auf Aetnalava *O. Silvestri* 1356. Zersetzung v. Chlor- u. Jodstickstoff *Champion* u. *Pellet* 1170.
- Stilben. Ein stickstoffhaltiges Stilben-derivat (Vorl. Mitth.) *C. Lorenz* und *M. Blumenthal* 1050. Darstellung d. Stilbens (Erwider.) *C. Lorenz* 1455.
- Structurformeln im Raumo *J. van Hoff* 489.
- Succinimid *N. Menshutkin* 435.
- Sulfide. Ueb. d. Einwirkung einiger Chloride u. Jodide auf organ. Sulfide *A. Cahours* 825.
- Sulfoverbindungen, s. a. d. Verbindungen selbst. Organ. Sulfoeyanverbindungen *O. Billetter* 462, 769, 820.
- T.**
- Tabak. Ueb. dens. *E. Durruell* 1470.
- Talg. Raffination (Pat.) *J. A. Miller* 1364.
- Tannin. Tannimetrisches Verfahren *A. Carpene* 822.
- Tartronsäure. Ueb. eine neue Entstehungsweise derselb. *S. P. Sadler* 1456.
- Taurin *R. Engel* 830.
- Tellursilber u. Tellurblei von Chili *Doneyko* 1362.
- Terpene. Oxydationsprodukte d. Terpius *C. Hempel* 20. Terpentinarzöl (Pat.) *G. Haseltine* 181. Terpenylsäure, ein neues Oxydationsprodukt d. Terpentinöls *C. Hempel* 357. Wirkung v. Chlornitrosyl auf Terpentin *W. A. Filden* 549. Ueb. Abkömmlinge des Terpentinöls *Berthelot* 903. Isomere Terpene *G. H. Beckel* und *C. R. A. Wright* 1465.
- Thee. Plantagen in Ostindien *C. Brown* 778.
- Theer. Neue Theerfarbe (Pat.) *A. Newton* 170.
- Thermometer. Differentialquecksilberthermometer *D. Mendelejeff* 589. Tausendtheiliges *John Williams* 764.
- Thonerde. Feuerfester Thon (Pat.) *H. Footh sen.* u. *jun.* 173, *C. Brown* 178.
- Thymol. Darstellung des Dithymols *Dianin* 166. Die Acetyl- u. Methyl-derivate d. natürlichen Thymols und Cymothymols *Poternò* u. *Pisati* 440.
- Titan. Titansäureäther *E. Demarçay* 75. Wirkung wasserfreien Aethers auf Titan-tetrachlorid *P. P. Benson* 188. Trennung der Titansäure vom Eisenoxyd *Ch. Friedel* 344. Ueb. d. Titan *V. Merz* 1294, 1566. Chlor- u. Stickstoffverbindungen des Titans *Ch. Friedel* u. *J. Guérin* 1592, 1596.
- Titelübersichten der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chem. Aufsätze 76, 134, 189, 279, 344, 446, 551, 644, 700, 785, 832, 907, 984, 1201, 1370, 1375, 1471, 1601, 1684.
- Toluidin. Ueb. Nitrobenztoluidine u. d. Einwirkung v. H auf dies. *W. Kelle* 875.
- Tolunitril. Paratolunitril aus Paratoluylsäure *Paternò* u. *Spica* 441.
- Toluol. Eine neue Amidosulfotoluol-säure *M. Hayduck* 376. Parajodsulfi-toluole *H. Glassner* 560. Ueb. Meta-bromtoluol *E. A. Grete* 565. Ueber die isomeren Bromnitrotoluole *E. Wroblewsky* 571. Ueber Chlorirung d. Toluols mit MoCl_5 u. einige neue

- Toluolderivate *B. Aronheim* und *G. Dietrich* 1401. Bildung d. Paratoluylsäure aus Paratoluolsulfosäure *Ira Rensen* 1412.
- Toluyl. Zur Kenntniss d. Derivate d. α -Toluylsäure *A. Bernthsen* 691. Darstellung v. α -Toluylsulfamid *Columbo* u. *Spica* 821. Toluylglyceoll und seine Derivate *P. J. Meyer* 1158. Ueb. Dinitroparatoluylsäure aus Paratoluylsäure *Al. Brückner* 1678.
- Toluylen. Ueber einige Derivate des Toluylendiamins *R. Lussy* 291. 667. Toluylencyanat und Toluylensulfocarbamid 776.
- Tridymit, Vorkommen *A. Baltzer* 769.
- U.**
- Uebermangansäure. Verhalten d. KMnO_4 beim Glühen und gegen stehende Alkalien *Rummelsberg* 232. KMnO_4 als Oxydationsmittel *Berthelot* 1596.
- Ultramarin. Ueber ein neues, rein violette *R. Lussy* 978. Blauer Stoff in einem Thone *Thenard* 1349.
- Unterchlorige Säure. Unterchlorigsaurer Kalk aus Bleichkalk *C. T. Klingzett* 446. Ueber Unterchlorige Säure *Markownikoff* 1468.
- Urocansäure *M. Jaffe* 811.
- Uroxansäure u. Allantoxansäure *E. Mulier* 1291.
- Urninsäure *H. Salkowski* 1455.
- Uvitinsäure. Die Oxyuvitinsäure u. ihr Kresol *A. Oppenheim* u. *S. Pfaff* 884. 1198. 1600.
- Uvitonsäure *C. Böttinger* 1636.
- V.**
- Valeraldehyd. Einwirkung v. HCl auf denselben *G. Bruylants* 414.
- Vanillin. Vanillinsäure *F. Tiemann* 509. Zuckervanillinsäure, ein neues Glucosid *F. Tiemann* u. *C. Reimer* 515. Quantitative Bestimmung des Vanillins in der Vanille *F. Tiemann* u. *W. Haarmann* 1115. Ueb. eine synthetische Bildungsweise d. Vanillins u. über Hydrovanilloin und Vanillylalkohol *Tiemann* 1128. Ueb. Aethyl- u. Methylvanillin *ders.* 1127. Künstl. Darstell. d. Vanillins (Pat.) *W. Haarmann* 1367.
- Vanadium, die Amphidsalze desselb. *J. A. Norblad* 126.
- Verdampfung ohne Schmelzung *L. Meyer* 1627.
- Vinyl. Einwirkung von Kaliumacetat auf Bromvinyl *M. Kutscheroff* 1684.
- Volum. Volumeconstitition fester Körper *H. Schröder* 199. Specifische Volume flüssiger Verbindungen *T. E. Thorpe* 326. 765.
- Vorlesungsversuche. Zerlegung d. Wassers bei 0° durch Cl *C. Göpner* 288. Ein sonderbares Luftdruckexperiment *Braham* 416. Freiwerden von 1 Vol. O beim Absorbieren von 2 Vol. Cl in Fällen wo O durch Cl ersetzt wird *A. W. Hofmann* 649. Ueb. d. Einwirkung d. Halogene auf weissen Präcipitat *Schwarzenbach* 1231, *Flückiger* 1619. Zur Erklärung der Verdampfung ohne Schmelzung *L. Meyer* 1627.
- W.**
- Wachs. Untersuchung eines Leichenwachses *Ebert* 775.
- Wärme. Wirkung derselben auf Absorptionsspectra u. Constitution von Salzlösungen *W. N. Hartley* 765.
- Wasser. Zersetzung durch vereinte Wirkung von Al und dessen Haloidsalzen *Gladstone* u. *Tribe* 830. Chem. Zersetzg. mit Wasserdampf *H. Deacon* 1365.
- Wasserdichte Composition (Pat.) *W. Morris* 172, *J. Macintosh* 273.
- Wasserstoff. Darstellung (Pat.) *J. Baggs* 173. Löslichkeit des H in Ni , Co , Fe u. manganhaltigem Guss-eisen *L. Troost* und *P. Hautefeuille* 544. 547. Wasserstoffentwicklung d.

- Pflanzenorganismen *F. Selmi* und *G. B. Ercolani* 906.
- Wasserstoffsperoxyd. Ueb. das Wasserstoffsperoxyd d. Atmosphäre *E. Schöne* 164. Dasselbe in Pflanzensäften *J. Clermont* 981. Wasserstoffsperoxyd enthaltende Mineralsäuren lösen Au, Ag und Pt *J. T. Fairley* 1600.
- Wein. Bestimmung des Glycerins u. d. Bernsteinsäure im Wein *J. Macagno* 257. Bestimmung des Gerbstoffs im Wein *E. Grassi* 257. Ueb. den Wein *Béchamp* 641, *G. Chancel* 982. Ueb. die Erkennung mit Traubenzucker gallisirter Weine *C. Neubauer* 1285. Bemerkung hierzu *V. Wartha* 1516.
- Weinsäure. Ueb. d. Oxydation derselben durch Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung *Ad. Claus* 950. Ueber die synthetische Pyroweinsäure *A. Lebedeff* 1683.
- Wolfram. Neue Reactionen für dasselbe *J. W. Mallet* 831. Darstellung der Wolframsäure *F. Jean* 1192.
- Wolle. Wollwaschwasser-Behandlung (Pat.) *E. T. Hughes* 169. Reinigen und Bleichen von Wolle- u. Baumwollengespinnten (Pat.) *W. A. White* 277.
- X.**
- Xanthogensäure. Kaliumxanthogenat als Mittel gegen Phylloxera *Th. Züller* und *E. A. Grete* 802, 956. Xanthogenessigsäureäthyläther *C. O. Čech* und *A. Steiner* 902, 1193.
- Xenotim u. Monazit, künstliche Darstellung derselben *F. Radominski* 183, 186.
- Z.**
- Zinn. Untersuchung des Chlorsinks *E. Kopp* 771. Verbessertes Zinkweiss (Pat.) *J. B. Orr* 1866.
- Zinn. Verzinnen auf galvanischem Wege (Pat.) *T. Fearn* 172. Zinnwiedergewinnung (Pat.) *H. W. Hauberg* 181, *C. W. Zenger* 278, *G. Haseltine* 783. Auffindung von Pb in Verzinnungen *Fardos* 544, 548.
- Zucker. Untersuchung einer sauer reagirenden Flüssigkeit aus dem Uebersteiger des Vacuumapparates einer Rübenroh Zuckerfabrik *K. Birnbaum* und *J. Koken* 83. Verhalten des Rohrzuckers unter dem Einflusse des Lichts *U. Kreuzler* 93. Ueber die Salze der Zuckerrübe *E. Peligot* 133, 182. Darstellung von Glucose (Pat.) *E. E. Plarsc* 170. Vorkommen krystallisirenden Zuckers in den gekeimten Cerealien und der Keimungsprocess *G. Kühnemann* 202. Reinigung von Zuckersäften (Pat.) *J. M. O. Tamin* 275. Entfärben und Trocknen von Zucker (Pat.) *W. E. Newton* 278. Ueber die Zuckerrübe *Fremy* u. *Dehérain* 543. Zwei aus dem Milchwasser entstehende Zuckerarten. *H. Fudakowski* 599. Asche der Zuckerrübe *P. Champion* und *H. Pellet* 644. Ueber Invertzucker *Maumens* 698. Rotationsvermögen d. Saccharose *V. de Luynes* u. *A. Girard* 826. Inversion des Rohrzuckers *G. F. Fleury* 1346. Werthbestimmung der Zuckerrübe *Durin* 1346. Stickstoffgehalt derselben *Champion* und *Pellet* 1356. Das Abblättern derselben *Ch. Violette* 1361. Einfluss von Salzen auf die Krystallisation des Rohrzuckers *Durin* 1361. Reinigung des Zuckers (Pat.) *J. Stenhouse* 1867. Reaction auf Zucker *E. Durruel* 1470. Hydratation der Stärke durch Diastase *Petit* 1595.

Berichtigungen zu Jahrgang VIII.

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.“
-	-	33,	- 2 v. u. lies: „1872“ statt: „1871“.
-	-	52,	- 6 v. u. lies: „imides“ statt „amid“.
-	-	54,	- 4 v. o. lies: „Phenyl“ statt: „Phenol“.
-	-	54,	- 7 v. o. lies: „Raume“ statt: „Falle“.
-	-	54,	- 11 v. u. lies: „erhärten“ statt: „filtrieren“.
-	-	55,	- 5 v. o. lies: „doch“ statt: „dort“.
No. 2.	-	122,	- 14 v. u. lies: „Silberoxyd“ statt: „Silbersalz“.
-	-	123,	- 15 v. o. lies: „P ³ O ⁶ “ statt: „P ² O ⁵ “.
-	-	150,	- 18 v. u. lies: „Långbanshyttan“ statt: „Långbonshyttan“.
-	-	130,	- 7 v. u. lies: „der Manganosit“ statt: „das Manganoxyd“.
No. 3.	-	155,	- 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.
-	-	159,	- 13 v. o. lies: „Ferrihydroxyd“ statt: „Ferrohydroxyd“.
-	-	160,	- 1 v. u. lies: „C ₁₅ H ₁₄ K ₂ O ₆ “ statt: „C ₁₅ H ₁₄ K ₂ O ₅ “.
-	-	161,	- 16 v. o. lies: „82.09 pCt.“ statt: „19.88 pCt.“
-	-	161,	- 17 v. o. lies: „82.80 pCt.“ statt: „19.30 pCt.“
-	-	161,	- 17 v. o. lies: „C ₁₅ H ₁₄ BaO ₆ “ statt: „B ₁₅ H ₁₄ BaO ₆ “.
-	-	165,	- 7 u. 18 v. o. lies: „Pellet“ statt: „Pell.“
-	-	166,	- 17 v. u. lies: „Borodin“ statt: „Boradin“.
No. 4.	-	212,	- 23—24 v. u. lies: „Brucin's in Strychnin“ statt: „Strychnins in Brucin.“
-	-	212,	- 18 v. u. lies: „H ₂ O“ statt: „2H ₂ O“.
-	-	262,	- 16 v. u. lies: „Orel“ statt: „Orloff“.
-	-	262,	- 14 v. u. lies: „Kromy“ statt: „Krim“.
-	-	263,	- 12 v. o. lies: „Oka“ statt: „Oko“.
-	-	263,	- 17 v. u. lies: „Denischewsky“ statt: „Dacischewsky“.
-	-	263,	- 6 v. u. lies: „Kusmitzky“ statt: „Kusminsky“.
-	-	263,	- 4 v. u. lies: „Schtscherbatschow“ statt: „Schubakoff“.
-	-	263,	- 2 v. u. lies: „Na ₂ SO ₄ “ statt: „NaSO ₄ “.
-	-	265,	- 1 v. u. lies: „Schwanert“ statt: „Schwert“.

- No. 5. Seite 808, Zeile 17 v. u. lies: „Fenchigkeit“ statt: „Fentigkeit.“
 - - 806, - 17 v. u. lies: „78—80“ statt: „70—80.“
 - - 812, - 1 v. u. lies: „Siedep.“ statt: „Schmelzp.“
 - - 814, - 9 v. o. lies: „ $C_6H_5CCl \equiv N.C_6H_5$ “ statt: „ $C_6H_5CCl \equiv NHC_6H_5$.“
 - - 814, - 4 v. u. lies: $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{R} \\ | \\ \text{NH} \end{array}$ statt: $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$
 - - 128, - 14 v. u. lies: „Benzylselenocyanat“ statt: „Benzylcyanat.“
 - - 827, - 11 v. u. lies: $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \text{---} \text{P} \text{---} \text{S} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ statt: $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \text{---} \text{P} \text{---} \text{S} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$
 - - 880, - 8 v. o. lies: „Pentachlorid“ statt: „Pentoxyd.“
 - - 881, - 9 v. u. lies: „98.68“ statt: „94.63.“
 - - 882, - 10 v. o. lies: „Thiochlorid“ statt: „Trichlorid.“
 - - 886, - 5 v. o. lies: „L. Mutochler“ statt: „A. Matochler.“
 No. 6. - 879, - 19 v. u. lies: „Quercetin und Hämatein“ statt: „Querontin und Hämatojn.“
 - - 886, - 2 v. u. lies:

$$2C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{array} \right\} + 4J_2 + 3HgO = C_6H_5J \left\{ \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{N}_2 \\ \text{COOH} \end{array} \right\} + 3H_2O + 8HgJ_2$$
 statt:

$$2C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{array} \right\} + 4J_2 + HgO = C_6H_5J \left\{ \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{N} \\ \text{COOH} \end{array} \right\} + 2H_2O + 8HgJ_2$$
- No. 6. Seite 420, Zeile 1 v. o. lies: „Millon“ statt: „Milbou.“
 - - 484, - 10 v. u. lies: „Jermolajew“ statt: „Jermolojeff.“
 - - 484, - 2, 8 u. 12 v. u. lies: „Wyschnegradsky“ statt: „Wichnegradsky.“
 No. 7. - 585, - 20 v. u. lies: „viertes Dioxybenzol“ statt: „zweites Dioxybenzol.“
 - - 586, - 14 v. o. lies: „von denen die erstere“ statt: „während die erstere.“
 No. 8. - 681, - 20 v. u. lies: „grünlich“ statt „gründlich“.
 - - 682, - 1 u. 2 v. u. lies: „Essigsäure“ statt „Schwefelsäure“.
 - - 688, - 24 v. o. lies: „zur Trockne“ statt „zum Trocknen“.
 - - 640, - 22 v. u. lies: „von Mering“ statt: „de Mermé“.
 No. 9. - 654, - 2 v. u. lies: „Richtigkeit“ statt: „Wichtigkeit.“
 - - 679, - 1 v. o. lies: „Edstein“ statt: „Epstein.“
 - - 692, - 11 v. o. ist der Absatz: „die wässrige . . . 20.80 pCt. S.“ mit dem Satz Zeile 19 v. o. „beim Erhitzen . . . zu werden.“ zu vertauschen.
 - - 692, - 8 v. u. lies: „154½“ statt „154¼“.
 No. 10. - 723, - 22 v. o. lies: „Baeyer“ statt: „Berger.“
 - - 725, - 11 v. u. lies: „in alkoholischer Natron- oder Kalllösung; in alkoholischem Ammoniak mit rother Farbe“ statt: „in alkoholischem Ammoniak.“
 - - 726, - 9 v. u. lies: „ $C_{16}H_{14}N_2$ “ statt: „ $C_{16}H_{14}N_7$ “.
 - - 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.“

- No. 10. Seite 764, Zelle 11 v. u. lies: „Ein“ statt „Der durch“.
 - 764, - 9 v. u. lies: „gibt einen Niederschlag. Mit Phosphorchlorid gekocht, entsteht“ statt „erzeugte Niederschlag giebt, mit Phosphorchlorid gekocht“.
 - 767, Zelle 10 v. u. lies:

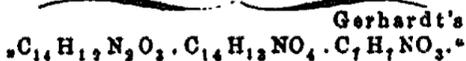
$$8\text{ON}_2\text{H}_4 + 2\text{J} + 2\text{O}_2\text{H}_2(\text{OH}) = 2\text{CN}_2\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot \text{HJ} + \text{CS}_2 + \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$$
 statt:
$$8\text{ON}_2\text{H}_4 + 2\text{S} + 2\text{O}_2\text{H}_2(\text{OH}) = 2\text{CN}_2\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot \text{HS} + \text{CS}_2 + \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$$
- No. 12. Seite 892, Zelle 8 v. u. lies: „188.90“ statt „180.20“.
- No. 13. - 940, - 1 v. o. lies: „Flight“ statt „Fligt“.
 - 941, - 17 v. u. lies: „u. z.“ statt „u. z.“
 - 942, - 17 v. u. lies: „Eisenbestimmung“ statt „Eisensersetzung“.
 - 947, - 8 v. o. lies: „thermischen“ statt „theoretischen“.
 - 978, - 14 v. u. lies:

$$\text{C}_{14}\text{H}_5 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ (\text{OH})_3 \\ \text{O}_3 \end{cases} \text{ statt } \text{C}_{14}\text{H}_5 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ (\text{OH})_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{cases}$$
- 981, Zelle 1 v. o. lies: „E. Demarçay“ statt „E. Damarçay“
- No. 14. - 990, - 10 v. o. lies: „Urheber“ statt „Ursache“.
 - 1011, - 17 v. u. lies: „Schuller“ statt „Schüller“.
 - 1018, - 10 v. o. lies: „den Hals“ statt „das Holz“.
 - 1014: die Ausflussöffnung von Fig. 2 soll nach unten gerichtet sein.
 - 1175, Zelle 7 v. o. lies: $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ statt $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3$.
- 1197, - 15 v. u. lies: „Unschuldigen“ statt „Unschädlichen“
- No. 15. - 1227, - 19 v. o. lies: „jener“ statt „zweier“.
 - 1229, - 25 v. o. lies: „braun gefärbte“ statt „braune, gefärbte“.
 - 1239, - 81 v. o. lies: „trockene“ statt „starke“.
 - 1240, - 18 v. o. lies: „complicirter“ statt „complicirten“.
- No. 16. - 1808, - 7 v. u. lies:

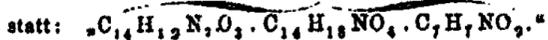
$$\text{C}_{10}\text{H}_{14} + 17\text{Cl}_2 = \text{C}_6\text{Cl}_6 + 2\text{CCl}_4 + \text{C}_2\text{Cl}_6 + 14\text{ClH}$$
 statt
$$\text{C}_{10}\text{H}_{14} + 14\text{Cl}_2 = \text{C}_6\text{Cl}_6 + 2\text{CCl}_4 + 14\text{ClH}$$
- No. 17. Seite 1417, Zelle 12 v. o. lies: „Nur“ statt „Nun“
 - 1442, - 6 v. u. lies: „86“ statt „88“.
- No. 18. - 1540, - 14 u. Zelle 20 v. u. lies: „Rohrzucker“ statt „Rohzucker“.
 - 1541, - 1 v. u. lies: „Resgens“ statt „Reagens“.
- No. 19. - 1629, - 5 v. o. lies: $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ statt $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$.
 - 1640, - 10 v. o. lies:

$$Q = J \cdot \frac{a_r}{a} \cdot W \text{ statt } Q = J \cdot \frac{a_r}{a} \cdot W \cdot \text{const}$$
- 1646 - 18 v. o. lies: „verflüssigt“ statt „verflüchtigt“.
 - 1651 (Tabelle) lies:

Berechnet für



Berechnet für Gerhardt's



Berichtigungen zu Jahrgang VIII.

- No. 19, Seite 1681 ff. lies immer: „G. Wagner“ und „Butlerow“ statt „E. Wagner und „Buttleroff“.
- 1681 Zeile 18 v. u. lies: „0.0086848“ statt „0.0086898“.
 - 1683, - 2 v. o. lies: „Acetaldehyd“ statt „Anhydrid der Essigsäure“
 - 1683, - 5 v. o. lies: „Acetal“ statt „Aetol“.
 - 1693, - 6 v. o. lies: „wurde nicht beobachtet“ statt „konnte nicht beobachtet werden“.
 - 1683, - 5 u. 7 v. u. lies: „Pentamethyläthol“ statt „Pentamethyläthyl“.
 - 1683, - 21 v. u. lies: „Henry“ statt „Hasey“.
 - 1684, - 1 v. o. lies: „Cynanchum“ statt „Cynactum“.
 - 1684, - 3 u. 4 v. o. lies: „eine für die Kamele giftige“ statt „ein für die Kamele giftiges Nahrungsmittel“.
 - 1684, - 7 v. o. lies: „genau“ statt „annähernd“.
 - 1729, - 7 v. u. lies: „SO₃“ statt „SO₂“
 - 1758, - 8 v. o. lies: „F. Muck“ statt „F. Munck“.

