

***Berichte der deutschen  
chemischen Gesellschaft***

**Tome 2**

**1877**

CPm 9

# BERICHTE

DER

DEÜTSCHEN



CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

10/2

(REDACTEUR: H. WICHELHAUS.)

ZEHNTER JAHRGANG.

---

BERLIN

FERD. DÜMMLERS VERLAGSBUCHHANDLUNG

HARRWITZ UND GOßMANN

1877.



**BERICHTE**  
**DER**  
**DEUTSCHEN**  
**CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.**

(REDACTEUR: H. WICHELHAUS.)

**ZEHNTER JAHRGANG.**

**JULI — DECEMBER.**

---

**BERLIN**  
**FERD. DÜMLERS VERLAGSBUCHHANDLUNG**  
**HARRWITZ UND GOSSMANN**  
**1877.**

## Sitzung vom 9. Juli 1877.

Vorsitzender: Herr C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst die in der Sitzung anwesenden auswärtigen Mitglieder, Herrn A. Atterberg aus Upsala und Herrn Dr. G. Schmidt aus Petersburg, sowie als Gast Herrn Schulatzschenko aus Petersburg.

Der Schriftführer verliest das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 8. Juli 1877.

Als ausserordentliche Mitglieder werden aufgenommen die Herren:

G. A. Burkhardt, Neukirch, Egnach Thurgau;  
Carl Seubert, Assistent am chem. Laborat. Polytechnicum,  
Carlsruhe;  
Dr. Gustav Wolffhügel, Privatdocent und Assistent am  
hygienischen Institut, München;  
Bohuslav Brauner,  
Herm. Rüdiger, Magister der { Chem. Univ.-Laborat.,  
Pharmacie, } Prag;  
Dr. O. Völker,  
Ludwig Schultze, Berlin, Chaussee-Str. 3, II;  
Dr. Richard Wagner, { Assistenten am agricultur-  
Dr. D. Plate, } chemischen Laboratorium, Kiel;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Henry Bungener, Bonn, Meckenheimer-Str. 142 (durch  
O. Wallach und K. Dyckerhoff);  
Dr. Ernst Sandow, Besitzer der Hansa-Apotheke und  
vereidigter Handelschemiker, Hamburg (durch A. Helms  
und F. Tiemann);  
Arthur Müller, Burgstr. 1, III,  
Alexander Noellner, Ritterstr. 10, II, }  
Arthur Rössiger, Leibnitzstr. 18, } Leipzig (durch  
Walter Schmidt, Tauchaerstr. 6<sup>b</sup>, } A. Keil und  
Heinrich König, Bahnhofstr. 8<sup>b</sup>, } L. Ehrlich);  
Ladislauš Au, } Physik. chem.  
Theodor Linkmann, } Laborat.,  
Wladimir Alexeyeff, }  
Ingebricht Severin } Berlin, Chem. Univ.-Labor. (durch  
Hagen, } R. Biedermann u. F. Tiemann);

Herr Tiemann weist auf die Wichtigkeit des von Schützenberger (Ann. de chim. et phys. XX, 351; Bullet. Soc. chim. 1878, XX, 145) angegebenen Verfahrens zur Bestimmung von gelöstem Sauerstoff (mit Hilfe von hydroschwefligsaurem Natrium, ammoniakalischer Kupferlösung und Indigolösung) hin und erläutert unter gleichzeitiger Ausstellung eines Versuches einen zur Sauerstoffbestimmung im Trinkwasser zusammengestellten Apparat.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

- Roscoe u. Schorlemmer. Ausführliches Lehrbuch der Chemie. I. Band: Nichtmetalle. Braunschweig 1877. (Von d. Verf.)  
 C. O. Cech. Phenol, Thymol und Salicylsture als Heilmittel der Brutpest der Bienen. Heidelberg 1877. (Vom Verf.)  
 Derselbe. Die chemische Industrie in Kroatien, Slavonien und Dalmation. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)  
 Derselbe. Die Eisenhüttenwerke, Metallwerke und chemischen Industrien der österreichischen Staatsbahn im Banate. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)  
 Rob. Tigerstedt. Johan Gadolin, ett Bidrag till de induktiva Vetenskapernas Historia i Finland. Helsingfors 1877. (Vom Verf.)  
 Schering, E. und Holtz, J. F. Letztes Wort in der Streitfrage über das Kolbe'sche Salicylsture-Patent. Berlin 1877. (Vom Verf.)  
 Der Naturforscher, No. 25, 26.  
 Polytechnisches Notizblatt, No. 12, 18.  
 Allgemeine Chemikerzeitung, No. 26, 27.

Im Austausch:

- Centralblatt für Agriculturchemie, Heft IV, Juni.  
 Chemisches Centralblatt, No. 26, 27.  
 Deutsche Industriezeitung, No. 27.  
 Monatsberichte der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Februar, April.  
 Zeitschrift für analytische Chemie, 16. Jahrg., 3. Heft.  
 Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses in Preussen, VI. Heft, Juni.  
 Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt, No. 9.  
 Archives des sciences physiques et naturelles, Genève; No. 288, Mai.  
 Bulletin de la Société chimique de Paris, t. XXXVIII, No. 1.  
 Chemical News, No. 917, 918, 919.  
 Gazzetta chimica italiana, fasc. VII.  
 Journal der Russischen chemischen Gesellschaft, No. 6.  
 Journal of the Chemical Society, June.  
 Le Moniteur scientifique, Juillet.  
 Proceedings of the Philosophical Society of Glasgow, vol. X, No. 2. 1876/77.  
 Revue scientifique, No. 53; septième année, 2. série, No. 1.

Durch Kauf:

- Comptes rendus, No. 26.

Der Schriftführer:	Der Vorsitzende:
Ferd. Tiemann.	C. Liebermann.

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 8. Juli 1877.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, R. Biedermann, A. Franck, A. Geyger, G. Krämer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, E. Salkowski, Eug. Sell, F. Tiemann, H. Vogel, H. Wichelhaus.

- 1) Das Protocoll der letzten Sitzung wird für genehmigt erklärt.
- 2) Es wird beschlossen, Hrn. A. Oppenheim aufzufordern, trotz seiner Uebersiedelung nach Münster als Mitglied der Publications-Commission für das laufende Jahr weiter zu fungiren.
- 3) Es wird eine Jury, bestehend aus den HH. A. Baeyer, A. Kekulé, C. Liebermann, Lothar Meyer und H. Wichelhaus zur Entscheidung über die Vorschläge und Probe-Register ernannt, welche auf die in Betreff der Anfertigung eines General-Registers ausgeschriebene Concurrrenz bis zum 15. Juli einlaufen werden:
- 4) Der Schriftführer verliest das folgende Schreiben des Hrn. Lothar Meyer:

An

den Vorstand der deutschen chemischen Gesellschaft.

Dem verehrten Vorstände der Gesellschaft beehre ich mich, in Bezug auf die Berichte folgende zwei Vorschläge zu machen:

1) Sollte meiner Ansicht nach die mehr und mehr übliche Ueberschrift: Mittheilungen aus dem etc. Lab. nicht mehr zugelassen, sondern stets die Bezeichnung des Gegenstandes als Ueberschrift gesetzt und nur in Klammern die Bezeichnung (Mitthell. aus etc.) beigefügt werden. Die gerügte Ueberschrift erschwert ganz ungemein das Aufsuchen der Arbeiten.

2) Würde ich vorschlagen, vom nächsten Jahrgange ab, Protocolle der Sitzungen, Patente und Titelübersichten mit besonderer Paginirung zu versehen, so dass sie zusammen einen Band für sich bilden würden, während die Abhandlungen ebenfalls einen, resp. zwei Bände bildeten. Es würde meiner Ansicht nach eine solche Theilung die Uebersicht sehr erleichtern und die Bände weniger dick machen.

Der erste Antrag wird einstimmig angenommen und der Redacteur wird ermächtigt, Titel von Abhandlungen, welche den in diesem Antrage präcisirten Anforderungen nicht entsprechen, in geeigneter Weise abzuändern.

Die Discussion und Beschlussfassung über den zweiten Vorschlag wird vertagt, da weitere die Publication der Berichte betreffende Anträge im Laufe der Sitzung angemeldet werden.

5) Der Schriftführer verliest das folgende vom „Comité der Vereinigung chemischer Fabrikanten Deutschlands für die Weltausstellung in Philadelphia“ eingelaufene Schreiben:

An

den Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft  
zu Berlin.

Nachdem dem grössten Theil der Mitglieder der „Vereinigung chemischer Fabrikanten Deutschlands auf der Ausstellung zu Philadelphia“ von der internationalen Jury Ehrendiplome zuerkannt worden waren, wurde nachträglich auch der Collectiv-Ausstellung als solcher eine Collectiv-Auszeichnung zu Theil.

Da diese Auszeichnung speciell für die Veranstalter und Leiter der Collectiv-Ausstellung bestimmt, also dem Executiv-Comité ertheilt ist, dieses aber im Begriff steht, sich aufzulösen, richtet der Unterzeichnete im Auftrage

des Comités an den Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin die Bitte,

der Vorstand möchte das Collectiv-Ausstellungs-Diplom und die dazu gehörige Medaille der Bibliothek der Gesellschaft, als dem geeignetsten Orte, zur Aufbewahrung übergeben.

Im Auftrage des Comités  
C. A. Martius.

Dieser Antrag wird mit Dank angenommen.

6) Es wird beschlossen, die Mitglieder der Gesellschaft auf dem Umschlage der Berichte aufzufordern, geschäftliche Mittheilungen ausschliesslich an das Bureau der Gesellschaft, Berlin NW., Georgenstr. 34/36, zu adressiren.

7) Hr. Tiemann verliest ein gedrucktes Schriftstück, welches unter dem Titel: „Beschwerde des ordentlichen Mitgliedes Alex. Naumann wegen Verweigerung der Aufnahme thatsächlicher Berichtigungen zum Nekrolog auf Theophil Engelbach in die Berichte“ an den Vorstand gelangt ist.

Die thatsächlichen Berichtigungen, um welche es sich handelt, beschränken sich auf die Correction zweier chronologischer Daten des von Hrn. A. Oppenheim verfassten Nekrologs auf Theophil Engelbach (diese Berichte X, 918) und sind in dem folgenden Passus der von Hrn. A. Naumann der Redaction am 26. Mai 1877 übersandten Notiz enthalten:

„Zunächst habilitirte sich Engelbach nicht 1855, sondern erst 1857, wie auch die mir vorliegenden Thesen und Dissertation beweisen. Ferner hat Engelbach seine Bonner Stellung nicht im Jahre 1870, sondern im Herbste 1869 übernommen, wie auch an mich gerichtete Briefe desselben bezeugen.“

Der Publications-Commission waren diese Berichtigungen nicht wichtig genug erschienen, um deshalb einen besonderen Aufsatz in den Berichten zum Abdruck zu bringen; sie hat daher den Beschluss gefasst, dieselben erst in dem Jahresrückblick mitzuthellen.

Der Vorstand adoptirt mit Stimmeneinhelligkeit die Auffassung der Publications-Commission, dass eine derartige Rectification am geeignetsten im Jahresrückblick gegeben werde, beschliesst jedoch, um die Mitglieder der Gesellschaft in den Stand zu setzen, sich über diese Angelegenheit ein Urtheil zu bilden, mit dem heutigen Sitzungsprotocolle sowohl die berichtigende Notiz des Hrn. A. Naumann als auch eine von Hrn. A. Oppenheim inzwischen übersandte Erklärung abdrucken zu lassen.

Die betreffenden Schriftstücke sind die folgenden:

An

den Vorstand der deutschen chemischen Gesellschaft.

Berichtigungen zum Nekrolog auf Theophil Engelbach.

Dem pietätvollen Andenken an meinen früheren Collegen Engelbach glaube ich die Berichtigung einiger Irrthümer schuldig zu sein, welche sich

bezüglich seiner im letzten Hefte dieser Berichte (X, S. 918) vorfinden. Hielt doch der Genannte die Richtigstellung von Thatsachen so hoch, dass er bekanntlich auf die experimentelle Controlle der Angaben Anderer einen grossen Theil seiner Zeit verwandte und jedenfalls, wenn er schon die Veröffentlichung von Mittheilungen über seine Person überhaupt verboten haben würde, durch betreffende ungenaue Angaben in hohem Grade unangenehm berührt worden wäre.

Zunächst habilitirte sich Engelbach nicht 1855, sondern erst 1857, wie auch die mir vorliegenden Thesen und Dissertation beweisen. Ferner hat Engelbach seine Bonner Stellung nicht im Jahre 1870, sondern im Herbste 1869 übernommen, wie auch an mich gerichtete Briefe desselben bezeugen. Zudem trug sich Engelbach schon vor seiner Berufung nach Bonn mit der Absicht, seine Stellung am hiesigen Universitäts-Laboratorium aufzugeben, wie er mir und anderen hiesigen Bekannten mitgetheilt hat. Sein hiemit zusammenhängendes Vorhaben, den Jahresbericht soweit irgend möglich allein zu bearbeiten, war damals von Besprechungen mit dem Verleger zu definitiven Abmachungen noch nicht gediehen.

Bei dieser Gelegenheit erlaube ich mir ergänzend zu bemerken, dass Engelbach 1865 den Antrag hatte, eine Lehrstelle in Reval zu übernehmen, in Folge dessen er sein erstes Gehalt als Extraordinarius erhielt. Schliesslich sei noch auf die letzte Veröffentlichung Engelbach's „zur Geschichte der Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodarückständen“ (Dingl. pol. J. 1872, 203, S. 473; zweites Märzheft) aufmerksam gemacht, als ein Muster einer sachlich gehaltenen Erwiderung auf tief empfundene ungerechte Beschuldigungen.

Giessen, 26. Mai 1877.

Alex. Naumann.

An

den Vorstand der deutschen chemischen Gesellschaft.

Herr A. Naumann hat es für passend gehalten, dem Vorstande unserer Gesellschaft eine Beschwerde zukommen zu lassen, deren Ausgangspunkt ein in ihren Berichten abgedruckter Nekrolog Engelbach's bildet.

Als Verfasser, wenn auch nicht als Urheber der angegriffenen Angaben dieses Nekrologs bin ich dadurch zu folgenden, durch meine Uebersiedlung verspäteten Erklärungen genöthigt:

Der Auftrag für die Allgemeine Deutsche Biographie (Leipzig, Dunker und Humblot, 1875, ff.), die verstorbenen deutschen Chemiker zu behandeln und der Mangel einer Biographie Engelbach's veranlasste mich, den langjährigen Lehrer und Freund des Verstorbenen Hrn. Professor Will in Giessen um Notizen über sein Leben zu ersuchen. Mit gütiger Bereitwilligkeit kam Hr. Will dieser Bitte nach, indem er mir gestattete, seine Mittheilungen auch für die Berichte unserer Gesellschaft zu verwerthen, deren Interesse mir als Secretair derselben nahe lag. Dass der Nekrolog den nächststehenden Freunden Engelbach's keinerlei Anstoss gegeben hat, ergibt sich aus einem Dankschreiben, welches kurz nach Erscheinen desselben der letzte überlebende Bruder Engelbach's an mich gerichtet hat.

Hr. Naumann findet nun in dieser Notiz zwei chronologische Irrthümer. Seine Correctur, selbst wenn sie gerechtfertigt sein sollte, bürdet wie ich glaube weder mir noch dem verehrten Urheber der angegriffenen Angaben eine

gewichtige Verantwortlichkeit auf. Ob er als Recht in Anspruch nehmen kann, angebliche Aeusserungen Engelbach's über seine Absicht, Giessen zu verlassen u. s. w., in den Berichten unserer Gesellschaft zum Abdruck zu bringen, blieb der Publications-Commission zu entscheiden übrig.

Mich trifft allein der Vorwurf, unter den Veröffentlichungen Engelbach's, welche ich zusammengestellt habe, seinen Beitrag zur Geschichte der Wiedergewinnung des Schwefels unerwähnt gelassen zu haben. Diese Mittheilung war mir wohl bekannt. Sie enthält keine eigene Arbeit, sondern die Vertheidigung gegen die Anklage, in einer unerfreulichen Prioritätssache parteilich berichtet zu haben.

Es erschien mir passend, diesen Streit, in welchem Engelbach nur nebensächlich verwickelt war, dem Nekrolog fern zu halten. Denn ich glaube, dass den Todten, welche wir achten, vor allem Kines gebührt: der Friede über ihrem Grabe.

Münster i. W., 8. Juli 1877.

A. Oppenheim.

Der Schriftführer:  
Ferd. Tiemann.

Der Vorsitzende:  
A. W. Hofmann.

## Mittheilungen.

### 332. Adolf Baeyer: Ueber Regelmässigkeiten im Schmelzpunkt homologer Verbindungen.

(Eingegangen am 9. Juli.)

Bei einer gelegentlichen Beschäftigung mit den normalen Gliedern der Oxalsäurereihe fiel es mir auf, dass in dem scheinbaren Wirrwarr der für die Schmelzpunkte gefundenen Zahlen eine sehr merkwürdige Gesetzmässigkeit herrscht, indem diejenigen Glieder, welche eine paare Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, einen höheren Schmelzpunkt zeigen als die mit einer unpaaren Anzahl. Die folgende Tabelle, deren Zahlen Fittig's Lehrbuch entlehnt sind, giebt den Beweis dafür.

Normale Bernsteinsäure	$C_4 H_6 O_4$	. . . . .	180°	Schmelzpunkt
Normale Brenzweinsäure	$C_5 H_8 O_4$	. . . . .	97°	-
Adipinsäure	$C_6 H_{10} O_4$	. . . . .	148°	-
$\alpha$ -Pimelinsäure	$C_7 H_{12} O_4$	. . . . .	103°	-
Korksäure	$C_8 H_{14} O_4$	. . . . .	140°	-
Azelainsäure	$C_9 H_{16} O_4$	. . . . .	106°	-
Sebacinsäure	$C_{10} H_{18} O_4$	. . . . .	127°	-
Brassylsäure	$C_{11} H_{20} O_4$	. . . . .	108°	-

Zu gleicher Zeit sieht man, dass der Schmelzpunkt der Säuren mit unpaaren Kohlenstoffzahlen steigt, während jener der paaren fällt, so dass die beiden Reihen sich einem gewissen mittleren Werthe nähern:

## Anzahl der Kohlenstoffatome

paar	unpaar
4) 180	5) 97
6) 148	7) 103
8) 140	9) 106
10) 127	11) 108

Es sind nun zwar noch nicht alle Glieder dieser Reihe so genau untersucht, dass man mit Bestimmtheit behaupten könnte, sie gehörten sämtlich der normalen Reihe an, indessen spricht doch für die obige Annahme, dass kein einziger Ausnahmefall zu constatiren ist, und dass ganz ähnliche Regelmässigkeiten in der normalen Fettsäurereihe vorkommen, deren Glieder mit Ausnahme der höchsten genau bekannt sind:

Normale $C_2 H_4 O_2$ . . . .	+ 17°	Schmelzpunkt
$C_3 H_6 O_2$ . . . .	erstarrt bei - 21°	nicht
$C_4 H_8 O_2$ . . . .	0°	
$C_5 H_{10} O_2$ . . . .	erstarrt bei - 16°	nicht
$C_6 H_{12} O_2$ . . . .	- 2°	Schmelzpunkt
$C_7 H_{14} O_2$ . . . .	- 10.5°	-
$C_8 H_{16} O_2$ . . . .	+ 16°	-
$C_9 H_{18} O_2$ . . . .	+ 12°	-
$C_{10} H_{20} O_2$ . . . .	+ 30°	-
$C_{16} H_{32} O_2$ . . . .	+ 62°	-
$C_{17} H_{34} O_2$ . . . .	+ 59.9°	-
$C_{18} H_{36} O_2$ . . . .	+ 69.2°	-

## Anzahl der Kohlenstoffatome

paar	unpaar
2) + 17	3) bleibt flüssig
4) 0	5) bleibt flüssig
6) - 2	7) - 10.5
8) + 16	9) + 12.
10) + 30.	

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass ausnahmslos ein Glied mit einer unpaaren Anzahl von Kohlenstoffatomen einen niedrigeren Schmelzpunkt hat, als das um ein Kohlenstoffatom reichere, während doch in beiden Reihen die Schmelzpunkte mit Ausnahme der ersten Glieder steigen. Bei den höheren Fettsäuren war man gewohnt, anzunehmen, dass der Schmelzpunkt mit dem Kohlenstoffgehalt steigt und betrachtete den Schmelzpunkt der synthetischen Margarinsäure, welcher niedriger liegt als der der Palmitinsäure, als eine einzeln stehende Ausnahme. Bedenkt man aber, dass alle anderen gut bekannten Fettsäuren — mit Ausnahme der Hyänasäure, welche übrigens auch im Vergleich zur Behensäure einen sehr niedrigen Schmelzpunkt hat:  $C_{22} H_{44} O_2$  schmilzt bei 76°,  $C_{25} H_{50} O_2$  schmilzt bei 77—78° —



eine paare Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die höheren Glieder der Fettsäurereihe ebenfalls einen abwechselnd steigenden und fallenden Schmelzpunkt besitzen.

Ob diesen Regelmässigkeiten ein allgemeineres Gesetz zu Grunde liegt, würde sich zunächst wohl am leichtesten durch das Studium der Schmelzpunkte der Amide und Anilide von normalen Fettsäuren ermitteln lassen, und es wäre daher sehr zu wünschen, dass Fachgenossen, welchen das nöthige Material zu Gebote steht, unsere Kenntnisse in dieser Beziehung erweitern wollten. Ein Gesetz, welches so lauten würde, dass in homologen Reihen von Verbindungen gleicher Constitution der Schmelzpunkt bei unpaarer Kohlenstoffzahl verhältnissmässig niedriger ist als bei paarer, würde unzweifelhaft für die Molekularphysik ein erhebliches Interesse haben und zu Untersuchungen auffordern, ob die Krystallform, Löslichkeit u. s. w. ebenfalls in Beziehung zu der Natur der Zahl steht, welche die Anzahl der Kohlenstoffatome ausdrückt.

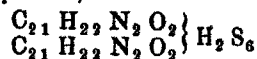
### 333. Ernst Schmidt: Ueber die Polysulfhydrate des Strychnins und Brucins.

(Eingegangen am 9. Juli.)

In dem vorletzten Hefte dieser Berichte macht Hr. A. W. Hofmann die interessante Mittheilung, dass dem durch Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf eine kalt gesättigte alkoholische Strychninlösung erhaltenen Polysulfhydrat dieser Base, nicht wie sich als einfachster Ausdruck der analytischen Daten ableitete, die Formel

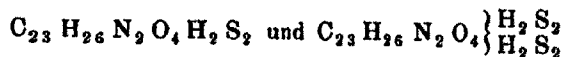


sondern wie sich durch die Zersetzung mit arseniger Säure und Bleiacetat ergab die complexere,



zukommt. Dieselbe Formel ergab sich auch, als Hr. Hofmann den von Wichelhaus und später von mir<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf alkoholische Strychninlösung erhaltenen Körper der analogen Zersetzung unterwarf.

Bei dem Lesen dieser Mittheilungen musste sich mir sofort der Gedanke aufdrängen, die weiter von mir dargestellten Brucinpolysulfhydrate einer entsprechenden Reaction zu unterwerfen, um so zu entscheiden, ob sie Verbindungen des Wasserstoffdisulfids mit Brucin von der Formel



seien, wie sich als nächstliegender Ausdruck der analytischen Daten

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1267.

ergab, oder ob auch ihnen eine der Strychninverbindung entsprechende complicirtere Gestalt zukomme. Ich habe daher diese Verbindungen von Neuem dargestellt und es hat sich bei Anwendung der von Hrn. Hofmann benutzten Zerlegung dieser Verbindungen mit arseniger Säure in salzsaurer Lösung herausgestellt, dass auch hier nicht einfache Verbindungen des  $H_2S_2$ , sondern des  $H_2S_6$  vorliegen.

Wurde die rothe Brucinverbindung in der von Hrn. Hofmann angegebenen Weise mit arseniger Säure behandelt und die gebildeten Mengen von Schwefelarsen und Schwefel gewogen, so ergaben sich für Präparate von drei verschiedenen Darstellungen folgende Versuchsprocente:

	I.	II.	III.	IV.
	31.28	31.23	31.64	31.38,

wogegen der Theorie nach für  $H_2S_2$ ,<sup>\*</sup> entsprechend  $As_2S_6$ , resp.  $H_2S_3$ , entsprechend  $As_2S_3$  und  $H_2S_6$ , entsprechend  $As_2S_{18}$  erhalten werden mussten:

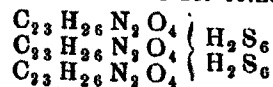
$As_2S_6$	$As_2S_3$	$As_2S_{18}$
43.34	36.63	30.83.

Der Schwefelgehalt von zwei dieser Niederschläge ergab sich als:

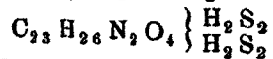
Gefunden.	
I.	II.
78.89	79.29.

Der Niederschlag  $As_2S_{18}$  würde 79.34 pCt. Schwefel verlangen.

Es ergibt sich somit als Formel der rothen Brucinverbindung:



welche von der von mir ursprünglich angenommenen



in dem Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel nur so wenig differirt, dass bei der leichten Zersetzbarkeit derselben die Analyse keinen directen Aufschluss hierüber zulieess. Die Formel

$(C_{23}H_{26}N_2O_4)_3(H_2S_6)_2$  erfordert 52.73 pCt. C, 5.22 pCt. H., 24.45 pCt. S, während die Formel

$C_{23}H_{26}N_2O_4(H_2S_2)_2$  verlangt 52.47 pCt. C, 5.70 pCt. H, 24.33 pCt. S. Es wurde gefunden im Mittel bei 12 Analysen<sup>1)</sup> 51.86 pCt. C, 5.52 pCt. H, 24.56 pCt. S.

Aehnlich gestalten sich die Verhältnisse bei der gelben Brucinverbindung.

Es wurden gefunden an Schwefelarsen und Schwefel aus Präparaten vier verschiedener Darstellungen in Procenten:

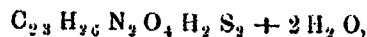
I.	II.	III.	IV.
17.42	16.90	16.83	17.42,

<sup>1)</sup> Annal. d. Chemie 180, 299.

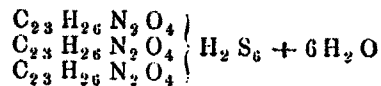
wogegen der Theorie nach gefunden werden mussten (unter Berücksichtigung des Wassergehaltes der Verbindung) für:

$\text{As}_2\text{S}_6$	$\text{As}_2\text{S}_3$	$\text{As}_2\text{S}_{18}$
23.05	19.70	16.31.

Es ist also diese Verbindung ebenfalls nicht als ein Abkömmling des  $\text{H}_2\text{S}_2$ , sondern des  $\text{H}_2\text{S}_6$  zu betrachten und kommt ihr somit nicht die Formel

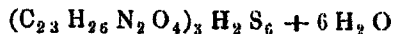


sondern

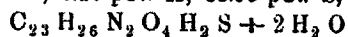


zu, und sind daher die aus beiden Verbindungen durch Uebergiessen mit Säuren erhaltenen öligen Tropfen nicht als Wasserstoffdisulfid  $\text{H}_2\text{S}_2$ , sondern als Wasserstoffhexasulfid  $\text{H}_2\text{S}_6$  zu betrachten.

Die Formel



erfordert 55.79 pCt. C, 6.20 pCt. H, 12.93 pCt. S, die Formel



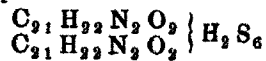
55.65 pCt. C, 6.45 pCt. H, 12.90 pCt. S, wogegen im Mittel gefunden wurden 55.84 pCt. C, 6.29 pCt. H, 13.40 pCt. S.

Die mannigfachen Uebereinstimmungen der von Hrn. Hofmann erhaltenen Strychninverbindung mit der von mir durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff isolirten liessen mich früher<sup>1)</sup> die Identität derselben vermuthen, jedoch war es später, abgesehen von den kleinen Unterschieden in der Färbung und der Form der Abscheidung, welche auf die Verschiedenartigkeit der Lösungsmittel zurückgeführt werden könnte, das verschiedene Verhalten beider Körper beim Aufbewahren, welches mich zu einer anderen Ansicht führte. Während nämlich die von Hrn. Hofmann bereitete Verbindung sich längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahren liess, spaltete die von mir isolirte Verbindung schon nach Verlauf von 1—2 Tagen Schwefelwasserstoff ab. Dieser Umstand, sowie weiter die entsprechenden Brucinverbindungen, welche nach den analytischen Daten ihre einfachste Erklärung in Abkömmlingen des  $\text{H}_2\text{S}_2$  fanden, gaben der Vermuthung Raum, dass auch in der von mir dargestellten Strychninverbindung ebenfalls ein derartiger Körper vorliege und sich die Verschiedenheiten dadurch erklärten, dass der eine eine Verbindung des  $\text{H}_2\text{S}_2$ , der andere des  $\text{H}_2\text{S}_3$  sei, ohne dass, wie ich ausdrücklich bemerkte, es jedoch möglich war, dies durch die Analyse der Verbindung selbst, oder der durch Säuren abgeschiedenen öligen Tropfen zu constatiren. Die Analogie der Strychninverbindung mit den Brucinverbindungen ist, wie vorstehende

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1525.

Versuche zeigen, in Wegfall gekommen, indessen habe ich auch jetzt wieder, als ich diese Verbindungen von Neuem darstellte, dieselben kleinen Verschiedenheiten beobachtet. Dieselben zeigten sich ebenfalls an den jetzt über zwei Jahre in hiesiger Sammlung in mit Glasstopfen verschlossenen Gefässen aufbewahrten Präparaten. Während das nach Angabe von Hrn. Hofmann bereitete Präparat beim Oeffnen des Stopfen nur einen schwachen Schwefelwasserstoffgeruch wahrnehmen liess, zeigte das durch Schwefelwasserstoff dargestellte einen penetranten Geruch danach. Aus beiden Präparaten wurde der Schwefelgehalt mehrmals bestimmt, jedoch keine sehr bemerkenswerthen Verschiedenheiten gefunden, was vielleicht darin seine Erklärung findet, dass die betreffende Probe nicht aus der obersten Schicht, sondern aus der gesammten, durchgeschüttelten Substanz entnommen wurde. Es wurden gefunden an Schwefelprocenten in dem durch Schwefelammonium bereiteten Körper 22.30, in dem durch Schwefelwasserstoff erhaltenen 21.63 und 21.70.

Obschon bei Körpern der Formel



Isomerie nicht ausgeschlossen ist, so glaube ich doch nach dem gleichen Verhalten der beiden Verbindungen gegen arsenige Säure und Bleiacetat, welches Hr. Hofmann ermittelte und zu vorstehender Zusammensetzung führte, dass dieselben identisch sind, und dass die kleinen Unterschiede, welche anscheinend in der grösseren oder geringeren Zersetzbarkeit liegen nur durch die Form der Verbindungen bedingt wird. Denn die compacten, aus Schwefelammoniumlösung erzielten Krystalle werden naturgemäss der Zersetzung durch die feuchte Atmosphäre mehr Widerstand bieten, als dies bei dem lockeren und feinvertheilten Schwefelwasserstoffkörper der Fall ist. In der That zeigte auch ein Präparat, welches durch Schwefelammonium in annähernd ebenso feiner Vertheilung, durch zeitweises Umschütteln der betreffenden Flüssigkeit erhalten wurde, in der kurzen Zeit, wo ich dasselbe bis jetzt beobachten konnte, dasselbe Verhalten beim Aufbewahren, wie die durch Schwefelwasserstoff isolirte Verbindung.

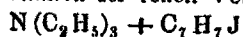
Halle a. S., Univ.-Laborat., 6. Juli 1877.

334. Victor Meyer: Zur Kenntniss der Triäthylaminderivate.  
(Eingegangen am 9. Juli.)

Im Anschluss an die, gelegentlich der Discussion über die Bildung von Jodbenzyl aus Triäthylbenzylammoniumjodür von mir angestellten Versuche habe ich noch einige Beobachtungen gemacht, welche mit dieser Frage nicht direkt zusammenhängen. Da dieselben einen,

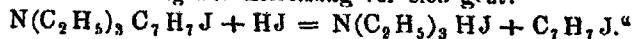
im Laufe der Debatte dunkel gebliebenen Punkt aufklären, so möchte ich dieselben kurz mittheilen, so sehr es mir auch fern liegt, auf jene Discussion zurückzukommen.

Nachdem ich gezeigt hatte, dass die Bildung kleiner Mengen von Jodbenzyl beim Destilliren der rohen Verbindung



mit Jodwasserstoff von einer Beimengung herrühre, blieb es unverständlich, wie so Ladenburg und Struve nicht nur Jodbenzyl, sondern auch das zweite von ihnen angenommene Spaltungsprodukt, das Triäthylamin, hatten nachweisen können, wie dies aus ihrer Aeusserung<sup>1)</sup> hervorgeht:

„Unterbricht man die Destillation, übersättigt mit Kali und destillirt von Neuem, so geht nun mit den Wasserdämpfen Triäthylamin und kein Benzyljodid mehr über. Hieraus ergiebt sich, dass schon unter 100° folgende Zersetzung vor sich geht:



Diese Angabe erscheint schwer zu erklären; allein, da inzwischen erwiesen worden<sup>2)</sup>, dass das Jodid mit welchem die genannten Autoren ihre Versuche ausgeführt haben, verschiedene Beimengungen enthielt, so war es möglich, dass das von ihnen aufgefundene Triäthylamin schon von Anfang an der jodwasserstoffsäuren Lösung des Ammoniumsalzes beigemischt war. Diese Annahme musste um so wahrscheinlicher erscheinen, als seither gezeigt worden ist<sup>3)</sup>, dass das von freiem Triäthylamin befreite Einwirkungsprodukt von Chlorbenzyl auf Triäthylamin das salzsaure Salz einer flüchtigen Ammoniakbase (vermuthlich salzsaures Triäthylamin) beigemischt enthalte. — In der That habe ich gefunden, dass das rohe, bei der Destillation mit HJ Jodbenzylgeruch entwickelnde Ammoniumjodid dennoch bei dieser Destillation kein Triäthylamin erzeugt.

Das genau nach der Vorschrift<sup>4)</sup> des Entdeckers bereitete Salz  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$  wurde mit überschüssigem Silberoxyd geschüttelt, filtrirt und das, neben der Ammoniumbase frei gewordene flüchtige Amin im Vacuum über Schwefelsäure entfernt. Die darauf mit Jodwasserstoff (1.4 sp. G.) übersättigte rohe Lösung lieferte bei der Destillation, genau wie bei den früheren Versuchen, die stechend nach Jodbenzyl riechenden Destillate. Die Destillation wurde, unter steter Erneuerung der abdestillirten Jodwasserstoffsäure (1.4 sp. G.) 3 Stunden hintereinander fortgesetzt, darauf die saure, in der Retorte gebliebene Flüssigkeit mit Wasser stark verdünnt und mit Natronlauge übersättigt. Es trat keinerlei Amingeruch auf. Von der alkalischen Flüssig-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 46.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 967.

<sup>3)</sup> Diese Berichte X, 563 und 967.

<sup>4)</sup> Diese Berichte X, 563.

keit wurden darauf die Hälfte bis zwei Drittheile abdestillirt. Das übergegangene Wasser (gegen 200 Cc.) war geruchlos und reagirte neutral. Nessler'sches Reagens deutete indessen in einer Probe desselben die Anwesenheit einer, allerdings zweifelhaften Spur von Ammoniak an. (Triäthylamin giebt mit Nessler'schem Reagens eine copiose, weisse Fällung.)

Zum Ueberfluss wurde deshalb das gesammte Destillat mit Salzsäure angesäuert und in einer gewogenen Platinschale eingedampft. Die Gewichtszunahme der Schale betrug 0.008 Gr. Für den Destillationsversuch war eine, ca. 6 Gr. Ammoniumjodid enthaltende Lösung von  $N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J$  verwandt worden, welche, wenn die durch obige Gleichung ausgedrückten Spaltung eingetreten wäre, 2.6 Gr. salzsaures Triäthylamin hätte liefern sollen.

Der minimale krystallinische Anflug, welcher in der Platinschale hinterblieb, gab mit Nessler'schem Reagens und mit Platinchlorid die Reactionen des Salmiaks. Ob er auch, wie zu vermuthen, organische Aminsalze enthielt, liess sich natürlich mit den wenigen Milligrammen nicht entscheiden; auch ist dies bei der verschwindend kleinen Menge des ganzen Rückstandes irrelevant.

Ein Triäthylbenzylammoniumjodür, welches beim Destilliren mit Jodwasserstoffsäure in Triäthylaminsalz übergeht, existirt somit nicht. Wird nach der Destillation des Salzes mit Jodwasserstoff Triäthylamin gefunden, so war dies dem Salze schon von vorn herein beigemischt.

Zürich, den 3. Juli 1877.

**335. Ant. Fleischer und Wilh. Hankó: Ueber die Destillationsprodukte der Xanthogenate (Aethyldithiocarbonate).**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium zu Klausenburg, mitgetheilt von A. Fleischer)

(Eingegangen am 9. Juli.)

Die Produkte, die man durch die trockene Destillation der Xanthogenate erhält, waren schon öfter Gegenstand von Untersuchungen mehrerer Forscher. Namentlich Zeise, Couërbe und Sacc beschäftigten sich mit der Aufklärung der aus den Alkali- und Blei-Xanthaten erhaltenen Destillationsprodukte.

Zeise erhielt unter anderen wohl bekannten Verbindungen den sog. Thialäther  $C_2H_{12}SO_3$  <sup>1)</sup>. Couërbe <sup>2)</sup> neben anderen Produkten Xanthingas  $COSH$ , Xanthil  $C_4H_{10}O_3$ , Xanthurin  $C_8H_{16}SO_4$ . Sacc erhielt keine von allen diesen Verbindungen, sondern Kohlen-

<sup>1)</sup> Handb. d. Chemie v. L. Gmelin, B. IV, S. 748.

<sup>2)</sup> Journ. f. pract. Chemie B. 23, S. 94.

oxyd, Schwefelwasserstoff, Mercaptan, Schwefelkohlenstoff etc. Nach diesen Angaben schien es mir nun nöthig, den Verlauf des Processes zu klären und die Existenz obiger Verbindungen zu verificiren.

In Gemeinschaft mit Hrn. W. Hankó habe ich die Alkali- und Bleixanthogenate ausführlich untersucht und will hier kurz nur die Resultate andeuten, da die ausführliche Untersuchung andern Ortes publicirt wird.

#### Destillationsprodukte der Kalium- und Natriumsalze.

Beide Salze geben wesentlich die nämlichen Produkte, die aber verschieden sind, je nachdem die Salze trocken oder wasserhaltig der Destillation unterworfen werden.

Die trockenen Salze liefern ein homogenes Destillat, aus welchem folgende Körper abgeschieden wurden:

Schwefelkohlenstoff, Aethylmonosulfid, Aethylbisulfid, von den Gasen Kohlenoxysulfid.

Die wasserhaltenden Salze lieferten eine aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit, welche: Mercaptan, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, beide Schwefeläthyle, von den Gasen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff erhielt.

Als Rückstand bei der Destillation blieben kohlen saure Salze nebst etwas Schwefelverbindung der Alkalien zurück.

#### Destillationsprodukte des Bleixanthogenats.

Die Produkte sind die nämlichen wie die der trockenen Alkalisalze, nämlich: Schwefelkohlenstoff, Aethylmonosulfid und Aethylbisulfid, dann Kohlenoxysulfid und zwar in erheblicher Menge.

Ich möchte hier noch andeuten, wie wir uns von der Identität der erhaltenen Produkte mit Aethylmono- und bisulfid, ferner mit Kohlenoxysulfid, über alle Zweifel versichert haben.

Von beiden Schwefeläthylen haben wir vollkommene Elementaranalysen sowie Gasdichtebestimmungen gemacht, ferner haben wir die Doppelsalze beider Verbindungen mit Quecksilber und Platinchlorid dargestellt. Alle diese Versuche ergaben die Formel der betreffenden Körper. Siedepunkte stimmen vollkommen mit den allgemein angenommenen, nur in Betreff des Geruches der Schwefeläthyle kann ich nicht den bisherigen Angaben beistimmen. Beide Schwefeläthyle riechen, wenn die Bemerkung anders nicht auf Rechnung unseres subjectiven Geruchssinnes geschieht, eher angenehm ätherisch als unangenehm, keinesfalls aber knoblauchartig widrig, welcher letztere Geruch jedenfalls einer Beimengung zuzuschreiben ist.

Kohlenoxysulfid wurde constatirt, indem durch das betreffende Gas in saurer Silberlösung kein, in ammoniakalischer ein schwarzer

Niederschlag erstand; Barytwasser wird durch gebildetes Carbonat stark getrübt, während Schwefelbarium in Lösung geht. Ferner wurde das Gas in alkoholisches Kaliumhydrat geleitet, wodurch die ganze Masse erstarrte; die Krystalle, analysirt, ergaben die Formel von  $K_2C_2H_2CO_2S$ , äthylmonothiokohlensaurem Kalium.

Wenn ich nun bemerke, dass diese Resultate mit grossen Quantitäten xanthogensaurer Salze sehr oft wiederholt wurden und niemals die Körper von Zeise und Couërbe mit den obigen Formeln und den von Ihnen angegebenen Eigenschaften erhalten werden konnten, so wird es wohl nicht gewagt sein, wenn ich die Existenz derselben in Abrede stelle und das um so mehr, da auch Sacc dieselben nicht erhalten konnte.

Wenn ich aber andererseits die durch uns erhaltenen Verbindungen mit jenen vergleiche, so könnte man schliessen, dass Couërbe's Xanthurin ein Gemenge beider Schwefeläthyle, das Xanthingas aber unstreitig Kohlenoxysulfid gemengt mit etwas Mercaptan und Wasserdampf war.

In Betreff des Xanthingases muss ich die in historischer Beziehung interessante Thatsache erwähnen, dass während das Kohlenoxysulfid vor seiner Entdeckung (1867) fast immer als ein Gemenge von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff betrachtet wurde, Couërbe im Jahre 1840 diese Verbindung als ein einheitliches, chemisches Individuum, freilich mit nicht richtigen Eigenschaften und Formel beschrieben hat.

Zur vollkommenen Kenntniss der aus den Xanthogenaten dargestellten Verbindungen liess ich noch das sog. Xanthelen, sowie die Destillationsprodukte des Kupfersalzes untersuchen.

### 336. Ant. Fleischer und Georg Nemes: Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Carbanilid.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium zu Klausenburg, mitgetheilt von A. Fleischer.)  
(Eingegangen am 9. Juli.)

Vor einem Jahre habe ich unter dem Titel „Ueber Bildung von Azoverbindungen“<sup>1)</sup> eine Notiz mitgetheilt, wonach ich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Sulfocarbanilid Tetranitroazoxybenzol erhalten hätte. Seit jener Zeit habe ich jene Versuche in Gemeinschaft mit Hrn. G. Nemes weiter fortgesetzt und will die Resultate kurz mittheilen, die ausführliche Arbeit einer späteren Publication vorbehaltend. Bei öfteren Wiederholungen obiger Versuche habe ich

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX. 992.



immer den oben beschriebenen Körper erhalten, doch trotz vielfacher Reinigungen nie vollkommen rein. Ich versuchte also anstatt Sulfo-carbanilid den Diphenylharnstoff, Carbanilid, in dieser Richtung zu untersuchen, in der Hoffnung, glattere Reaction zu erhalten. In der That ist die Einwirkung der Salpetersäure auf Carbanilid schwächer, wie ich es schon damals <sup>1)</sup> bemerkte, das erhaltene Nitroprodukt scheinbar das nämliche. Diese Nitroverbindung wurde nun des öfteren aus einem Gemenge von Salpetersäure und Essigsäure umkrystallisirt, und so in grösseren Krystallen gewonnen.

Mehrere Analysen dieses Körpers ergaben mit Ausnahme des Stickstoffs die nämlichen Resultate wie damals; der Stickstoff wurde niedriger gefunden. <sup>2)</sup> Der Umstand, dass ich bei den reinsten Krystallen immer 38.6 pCt. oder weniger, nie aber mehr bekam, veranlasste mich, besagten Körper nicht als Nitroderivat des Diphenylharnstoffs, was wohl die allernächste Annahme gewesen wäre, sondern als das des Azoxybenzols zu betrachten.

Tetranitroazoxybenzol verlangt 37.89 pCt. C

Tetranitrodiphenylharnstoff „ 39.79 - -

Ich bekam als grössten Gehalt 38.6 - -

Da das Umkrystallisiren der Substanz mit viel Verlust verbunden ist, glaubte ich auf andere Weise entscheiden zu sollen, ob die betreffende Substanz ein Nitroderivat des Diphenylharnstoffs oder des Azoxybenzols ist. Würde nämlich die Substanz mit Wasserstoff in *statu nascendi* behandelt, so müsste sie aller Wahrscheinlichkeit nach im ersteren Falle eine sauerstoffhaltige Amidverbindung und zwar mit unpaaren Kohlenstoffatomen liefern, im letzteren Falle aber eine sauerstofffreie Base mit paaren Kohlenstoffatomen. Nachdem also das rohe Nitroprodukt, erhalten durch Behandlung des Diphenylharnstoffs mit Salpetersäure, zuerst mit Alkohol ausgekocht worden war, ward das ungelöst Gebliebene nach dem Trocknen in Portionen zu je drei Grammen mit Zinn und concentrirter Salzsäure behandelt. Es löste sich alles auf bis auf einen sehr geringen Rückstand. Nachdem so eine grössere Menge reducirt wurde, schied sich schon beim Erkalten ein Theil eines Zinnsalzes aus; aus dem Filtrate davon wurde durch öfteres Abdampfen das übrige Salz gewonnen. Durch mehrfaches Auflösen dieser Salze wurde eine gut krystallisirende Zinnverbindung, dann ein zinnfreies salzsaures Salz, schliesslich reines Zinnchlorür erhalten.

Die gut stimmenden Analysen des Zinnsalzes ergaben, dass es die Doppelverbindung von salzsaurem Dianidodiphenylharnstoff mit Zinnchlorür ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 993.

<sup>2)</sup> In der Formel und berechneten Zusammensetzung des „Tetranitroazoxybenzols“ Jahrg. IX, S. 993 ist ein Fehler enthalten. Das Molekulargewicht desselben ist um 2 grösser zu nehmen.

		Berechnet für	
	Gefunden.	$\begin{array}{c} \text{NH C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \text{CO} \\ \diagup \text{NH C}_6\text{H}_4 \end{array}$	$[\text{NH}_2]_2, 2\text{HCl} + \text{SnCl}_2$
C	30.15		30.95
H	3.94		3.17
N	11.25		11.11
Cl	28.83		28.17
Sn	23.53		23.41
O	—		3.17.

Dieses Zinnsalz wurde in Wasser aufgelöst, mit Schwefelwasserstoff behandelt und lieferte die freie Base, welche gereinigt, als Diamidodiphenylharnstoff erkannt wurde:

		Berechnet für	
	Gefunden.	$\begin{array}{c} \text{NH C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \text{CO} \\ \diagup \text{NH C}_6\text{H}_4 \end{array}$	$[\text{NH}_2]_2$
C	36.96		64.46
H	5.08		5.77
N	23.12		23.14
O	—		—

Diese Verbindung ist in kaltem Wasser schwer, in heissem, sowie auch in Alkohol leicht löslich; aus letzterem umkrystallisirt, stellt sie perlmutterglänzende Blättchen dar, die beim Erhitzen sublimiren.

Nach diesen Resultaten wäre nun die ursprüngliche Nitroverbindung Tetranitrodiphenylharnstoff und nicht Tetranitroazoxybenzol, wie ich es zuerst vermuthete. Bemerkenswerth ist, dass bei der Amidirung derselben zwei Nitro- resp. Amidogruppen abgespaltet werden, da nur eine Diamidoverbindung entsteht.

Wie oben erwähnt, entsteht neben dem Zinnsalze eine zinnfreie salzsaure Verbindung; diese in Wasser leicht lösliche, krystallisirende Verbindung ergab bei der Analyse Zahlen, die mit der Zusammensetzung des salzsauren Phenylendiamins nahe übereinstimmen:

		Berechnet für	
	Gefunden.	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$2\text{HCl}$
C	38.73		39.77
H	5.19		5.52
N	14.90		15.46
Cl	38.94		39.22.

Diese Verbindung nimmt besonders leicht in Lösung oder beim Abdampfen eine dunkle Färbung an; mit Eisenchlorid wird sie violett. Zur Sicherheit wurde aus der salzsauren Verbindung mittelst kohlen-saurem Kali und Aether die freie Base abgeschieden. Dieser dunkel-farbige, in Wasser leicht lösliche Körper wurde nach dem Trocknen aus engen Glasröhrchen abdestillirt, wodurch er zu einer farblosen

krystallinischen Masse erstarrte, deren Schmelzpunkt bei  $139^{\circ}$  gefunden wurde. Paraphenyldiamin schmilzt bei  $140^{\circ}$ .

Wenn durch den Nachweis des Diamidodiphenylharnstoffs die ursprüngliche Nitroverbindung als ein Derivat des Carbanilids angesprochen wurde, so muss jetzt bei der Constatirung des Phenylendiamins einstweilen noch dahingestellt gelassen werden, ob denn doch nicht ein Theil desselben vielleicht eine Nitroazoxybenzolverbindung ist, da wohl die Bildung des Phenylendiamins aus letzterer leichter, weniger aber aus Nitrocarbanilid verständlich wird.

Die Darstellung der reinen Nitroverbindung sowie die Erforschung der Phenylendiaminbildung bei dem Amidirungsprocess werden den Gegenstand einer anderen Mittheilung machen, wo ich auch über die schon (l. c.) angezeigte Einwirkung der Salpetersäure auf Oxanilid berichten werde.

**337. A. Schuller u. V. Wartha: Calorimetrische Untersuchungen.**  
(Vorgetr. in d. Sitzung d. ungar. Akademie d. Wissensch., am 11. Juni 1877.)  
(Eingegangen am 18. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Im Jahrgang VIII, S. 1011 dieser Berichte haben wir eine Notiz über die Construction eines Eis-calorimeters mitgetheilt, das sich von dem Bunsen'schen Skalenapparat hauptsächlich dadurch unterscheidet, dass das bei den Versuchen eingesogene Quecksilber gewogen wird, wodurch es möglich ist, grössere, beliebige Mengen der zu untersuchenden Körper anzuwenden, und zugleich den störenden Einfluss der Capillarität zu beseitigen.

In unserer damaligen Mittheilung erwähnten wir kurz, dass der Einfluss des Druckes auf die Angaben des Calorimeters durch einen eigenen Versuch festgestellt wurde, und dass wir uns des Gewichtscalorimeters zur Bestimmung der Verbrennungswärme des Wasserstoffs bedienen werden.

Seitdem haben wir den ersten Theil unserer Arbeit, nämlich die genaue Bestimmung des Wasserwerthes, sowie der Energiedifferenz des Knallgases definitiv vollendet, und legen hiermit auszugsweise die Hauptresultate unserer Untersuchungen vor. Die ausführlichen Tabellen und Berechnungen, sowie Details über die seitdem verbesserte Construction des Calorimeters und des Thermostaten bilden den Gegenstand einer grösseren Publication.

#### I. Die Wahl und Bestimmung der Einheit.

Die heutzutage gebräuchliche Einheit d. h. diejenige Wärmemenge, welche zur Erwärmung der Gewichtseinheit des Wassers von  $0^{\circ}$  bis  $1^{\circ}$  C. nöthig ist, ist rein theoretischer Natur. Sie kann nur indirect aus einer Reihe von Versuchen festgestellt werden und erfordert

immer wieder neue, mit grösserer Sorgfalt auszuführende Versuche, sobald die Genauigkeit der Wärmebestimmungen durch neue Errungenschaften gesteigert wird. Dieser Uebelstand hat uns veranlasst, die mittlere spec. Wärme des Wassers zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  als Wärmeeinheit zu wählen. Bei dieser Annahme kann die Einheit jeder Zeit mit verhältnissmässig geringem Mittel und sehr genau wieder gefunden werden, denn die Grenztemperaturen der Schmelz- und Siedepunkte sind die am genauesten bestimmbaren Temperaturen. Es scheint naturgemässer, gerade diese eher als irgend welche andere Temperaturen als Basis zu wählen.

Bei der Bestimmung des Wasserwerthes verfahren wir im Wesentlichen nach den Anweisungen Bunsen's, und benutzten zum Erhitzen unseren Thermostaten. Die Wägungen wurden auf einer äusserst empfindlichen Waage von Schikert ausgeführt, die bei 5 Gr. Maximalbelastung durch Oscillationsbeobachtung noch  $\frac{1}{1000}$  Mgr. zu schätzen erlaubte. Zu den Versuchen wurde ein Glasgefäss verwendet, dessen Gewicht 0.19158 Gr., und das des darin enthaltenen Wassers 0.72445 Gr. betrug. Im Mittel aus 5 Versuchen ergab es sich, dass bei der Abkühlung dieses Gefässchens von  $100^{\circ}$  C. auf  $0^{\circ}$ , 1.1780 Gr. Quecksilber (mit einer Unsicherheit von höchstens  $\frac{1}{1000}$  des ganzen Werthes) eingesogen werden; davon gehen 0.0580 Gr. Hg für die Glashülle ab und bleiben somit 1.1200 Gr. für das darin enthaltene Wasser. Für ein Gramm berechnet, beträgt die Quecksilbermenge 1.5442 Gr. Den 100. Theil dieser Menge, also 0.015442 Gr. Quecksilber nehmen wir als das Maass einer mittleren Wärmeeinheit an. Diese Einheit entspricht der mittleren spec. Wärme des Wassers zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  C., welche nach den von Besscha corrigirten Versuchsergebnissen Regnault's 1.11 mal grösser ist, als die gebräuchliche Einheit.

Aus den Beobachtungen Bunsen's ergibt sich die einer mittleren Calorie entsprechende Quecksilbermenge zu 0.01541.

Diese Zahl kann aber darum keinen Anspruch auf die Genauigkeit von  $\frac{1}{1000}$  machen, da nicht angegeben ist, ob das Gewicht des Wassers auf den luftleeren Raum bezogen wurde oder nicht; denn diese Correction allein übersteigt schon die erwähnte Grenze.

Berechnet man endlich denselben Werth aus den Versuchen Regnault's — mit Zugrundelegung des Bunsen'schen Werthes für die Dichtigkeit des Eises (0.91674) sowie den Regnault's für die latente Schmelzwärme des Wassers (79.25) so erhalten wir für die einer mittleren Calorie entsprechende Quecksilbermenge 0.01573 Gr., diese Zahl ist nun den 0.018. Theil des Werthes grösser als die unsrige. Wir müssen derzeit die Ursache dieses wesentlichen Unterschiedes in den von einander gänzlich verschiedenen Untersuchungsmethoden erblicken.

## II. Die Verbrennungswärme des Wasserstoffs.

Bei unseren Versuchen wurde reiner electrolytischer Sauerstoff im Innern eines ganz aus Glas verfertigten, nur mit Geissler'schen Hähnen versehenen Brenners in einer Atmosphäre von reinem, ebenfalls electrolytischem Wasserstoff verbrannt, während der ganze Apparat sich im Versuchsrohre des Biscalorimeters befand. Bei dieser Einrichtung wurden in 2—3 Stunden 1.2—1.3 Gr. Wasser gebildet, und eine dem entsprechende Quecksilbermenge eingesogen. Das Gewicht beider wurde nun mit grosser Sorgfalt bestimmt. Alles auf die nöthigen Vorsichtsmaassregeln, Manipulationen u. s. w. Bezüglich übergehend, beschränken wir uns hier auf die Mittheilung der Hauptresultate.

Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht sowohl über die bei der Verbrennung von 1 Gr. Wasserstoff (bei 0° und 760 Mm.) mit Sauerstoff vom Calorimeter eingesaugten Quecksilbermengen als auch über die dabei entwickelten Wärmemengen in mittleren Calorien.

No. des Versuches	1 Gr. H entsprechende Hg-Menge in Grammen	Entwickelte Wärme in mittleren Calorien
1	526.980	34126.8
2	526.829	34116.9
3	527.010	34128.7
4	527.064	34132.1
Im Mittel	526.971	34126.1

Vergleichen wir nun diese Resultate mit den bisher von andern Beobachtern gefundenen Werthen.

Wie schon erwähnt ist unsere Einheit die mittlere spec. Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° C. Auf dieselbe Einheit beziehen sich die Resultate jener Versuche, welche v. Than vor kurzer Zeit in diesen Berichten (X, 947) veröffentlicht hat. Von Than benutzte zum Berechnen der Verbrennungswärme des Wasserstoffs die Versuchsdaten von Bunsen, die aber wie erwähnt, von den unsrigen etwas abweichen. Beim Verbrennen von Knallgas in geschlossenen Gefässen fand v. Than, dass 1 Gr. H 34040 Calorien entwickelt. Diese Zahl mit  $\frac{0.01541}{0.015442}$ , dem Verhältniss der Einheiten multiplicirt, giebt 33971 mittlere Calorien somit ein um 155 Cal. oder um 0.0045 des ganzen Werthes kleineres Resultat als unsere Zahl. Dass bei den v. Than'schen Versuchen die Verbrennung im geschlossenen Raume stattfand, hat bei dem Umstande, dass bei seinen so wie bei unseren Versuchen Anfang- und Endzustand dieselben waren, keinen wesentlichen Einfluss auf die Verschiedenheit der Resultate. Die von v. Than gefundene Zahl kann mit den von Andrews ermittelten Werthen, die sich zwar

auch auf die Verbrennung in geschlossenen Gefässen beziehen, doch nicht unmittelbar verglichen werden, da sich doch beide offenbar auf verschiedene Einheiten beziehen. Ist die von Regnault gefundene und von Bopscha corrigirte Zahl für die mittlere spec. Wärme des Wassers richtig, dann beträgt die Zahl Andrews in mittleren Calorien 33534 wodurch die Uebereinstimmung mit der letzterwähnten schwindet. Die Zahl Andrews nähert sich dann dem von Thomson gefundenen Werthe der auf mittlere Calorien corrigirt, 33633 ergibt. Unseren Resulten am nächsten steht der Mittelwerth von Favre und Silbermann (auf mittlere Calorien corrigirt) mit 34095.

In folgender Tabelle sind die hier verglichenen Resultate zur leichtern Uebersicht nach den wachsenden Werthen angeführt.

Wärmemenge für 1 Gr. H bei 0° 760 Mm. in mittleren Gramcalorien	Beobachter und Datum
33534	Andrews . . . . . 1845
33633	Thomson . . . . . 1870
33971	v. Than . . . . . 1877
34095	Favre und Silbermann 1843
34126	Schuller und Wartha . 1877

### III. Berechnung des Wärmeäquivalents der Affinität zwischen Wasserstoff und Sauerstoff bei der Verbindung zu Wasser.

Um diejenige Wärmemenge zu kennen, welche einzig und allein von der Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff herrührt, ist es nothwendig von der die gesammte Verbrennungswärme ausdrückenden Calorienanzahl jene Wärmemengen in Abzug zu bringen, welche Produkte secundärer Vorgänge sind.

Zur leichteren Behandlung des Gegenstandes nehmen wir an, dass nicht nur die sich verbindenden Gase, sondern auch die gebildeten Verbrennungsprodukte vollkommene Gase sind, und dass ferner ausserdem der Druck und die Temperatur des Anfangs- und Endzustandes dieselben sind. Diejenige Wärmemenge, die nun unter diesen Umständen entwickelt oder absorbirt wird, kann als Maass der chemischen Energie betrachtet werden. Es ist nämlich wahrscheinlich, dass im vollkommenen Gaszustand bei der Abkühlung einer Verbindung gerade soviel Wärme frei wird, als zur Erhitzung der einzelnen Bestandtheile zwischen denselben Grenzen nöthig ist; nun folgt daraus mit derselben Wahrscheinlichkeit, dass — unter der Bedingung des gleichen Druckes und Temperatur des Anfangs- und Endzustandes — die in Folge der Verbindung zweier Stoffe auftretende Temperaturerhöhung und die darauf folgende Temperaturerniedrigung einander aufheben. Die äussere Arbeit ist ebenfalls

verschwindend, da das Volumen constant bleibt, und es bleibt daher nur diejenige Wärmemenge, die durch den rein chemischen Vorgang entwickelt wurde. Wir gehen daher bei der Berechnung vom vollkommenen Gaszustande aus und benutzen dazu die aus den Versuchen Regnault's sich ergebenden Daten. Das Resultat kann der Unvollkommenheit der Zahlenwerthe wegen nicht absolut genau genannt werden, wir glauben aber, dass es mehr Zutrauen verdient, als die bisherigen.

Denken wir uns nun einen Gewichtstheil Wasserstoff und die zur Wasserbildung nöthige Quantität Sauerstoff bei  $0^{\circ}$  und 760 Mm. Druck und erhitzen dieses Gemenge bei constantem Drucke auf eine Temperatur, bei welcher der Wasserdampf sich schon so verhält, wie ein vollkommenes Gas; also z. B. auf  $225.86^{\circ}$  C. und nennen die dazu nöthige Wärmemenge  $M_1$ . Lassen wir nun die Gase sich verbinden, und denken uns die dabei entwickelte Wärme (E) fortwährend derartig abgeleitet, dass Volum und Temperatur immer constant bleiben, wie vor Beginn des Versuches. Der Druck wird nun nur  $\frac{2}{3}$  desjenigen sein, der vor dem Versuch herrschte und um denselben herzustellen, müssen wir eine gewisse Arbeit leisten, deren äquivalente Wärmemenge wir mit  $M_2$  bezeichnen wollen; diese Wärme muss abgeleitet werden, wenn die Temperatur constant bleiben soll. Zur Berechnung von  $M_2$  dient folgende Formel

$$M_2 = APV \log \text{nat.} \frac{P}{P_1},$$

in welcher

$$\frac{P}{P_1} = \frac{2}{3}, A = \frac{1}{425}, P = 10333 \text{ Kgr. im V}$$

das Volumen des Gasgemisches bei der betreffenden Temperatur bedeutet. Kühlen wir schliesslich den gebildeten Wasserdampf auf  $0^{\circ}$  und bezeichnen die abzuleitende Wärmemenge mit  $M_3$ . Bei Zugrundelegung der vorgenannten Temperatur von  $225.86^{\circ}$  C. können wir mit Hilfe der Regnault'schen Versuchsdaten<sup>1)</sup> den Werth von  $M_3$  berechnen, da die Gewichtseinheit Wasserdampf von  $225.86^{\circ}$  C. auf  $0^{\circ}$  abgekühlt 700.43 Calorien abgibt.

Das Endresultat der hier gedachten Umformungen wird nun das sein, dass wir soviel Wärme erhalten als bei der Verbrennung des Wasserstoffes bei constantem Druck und bei Abkühlung der Produkte auf  $0^{\circ}$  entsteht.

Demnach ist

$$34126 = -M_1 + E + M_2 + M_3.$$

Daraus

$$E = 34126 + M_1 - (M_2 + M_3).$$

<sup>1)</sup> Regnault, Memoires de l'Academie des sciences XXVI, 176.

In unserem Falle ist

$$\begin{array}{r}
 \text{in mittleren} \\
 \text{Calorien.} \\
 M_1 = \frac{1162.9}{1.011} \text{ Cal.} = 1150.2 \\
 M_2 = \frac{301.55}{1.011} \quad - \quad = 298.2 \\
 M_3 = \frac{6235.3}{1.011} \quad - \quad = 6167.4.
 \end{array}$$

Also  $E = 28810.7$  Calorien. Dies ist also jene Wärmemenge, welche äquivalent ist mit der Energiedifferenz des Knallgases.

Budapest, Juni 1877.

338. A. d. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 12. Juli.)

XLIV. Ueber die Einwirkung von Natriumamalgam auf  $\alpha$ -Nitronaphtalinsulfonsäure.

Die merkwürdigen Eigenschaften des aus den Azobenzoësäuren bei der trocknen Destillation ihrer Kalksalze<sup>1)</sup> entstehenden Azophenylens haben mich veranlasst, die Darstellungen analoger Azoverbindungen auch anderer aromatischer Kerne zu unternehmen, und zwar habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Graeff zunächst Versuche begonnen, um für die Naphtalinsulfon-Gruppe ein derartiges Azonaphtylen zu erhalten. Bei der Umständlichkeit, mit der gegenwärtig noch die Gewinnung grösserer Mengen von Nitronaphtalinsulfonsäure verbunden ist, zogen wir es vor, für unsere ersten Versuche von der leicht zu beschaffenden  $\alpha$ -Nitronaphtalinsulfonsäure auszugehen, in der Voraussetzung, dass diese, ebenso wie die entsprechenden Nitrobenzolsulfonsäuren, in die entsprechende Azosulfonsäure übergeführt werden könne, und letztere bei der Destillation bestimmter Salze Azonaphtylen liefern würde. — Allein die Einwirkung von Natriumamalgam auf die  $\alpha$ -Nitronaphtalinsulfonsäure verläuft in ganz anderem Sinne.

Die zu unseren Versuchen dienende Säure haben wir nach der gewöhnlichen Methode aus Nitronaphtalin durch Behandeln mit conc. Schwefelsäure dargestellt, dass bei dieser Operation, wie die vorliegenden Angaben lauten, nur eine Sulfonsäure entstände, habe ich

<sup>1)</sup> Ich habe in Gemeinschaft mit Hrn. Welp gefunden, dass auch die Kalisalze Azophenylen, dagegen die Silbersalze (wie die Kupfersalze) Azobenzol liefern.



Grund in Zweifel zu ziehen, immerhin aber lässt sich die jedenfalls in vorwiegender Menge entstehende  $\alpha$ -Nitro-Säure durch Umkrystallisieren aus verdünnter Schwefelsäure und Ueberführen in ihr schwerlösliches Barytsalz leicht rein erhalten.

Für die Einwirkung des Natriumamalgams haben wir die wässrige Lösung theils der freien Säure theils eines Salzes angewendet, und bald in alkalischer, bald in durch Salzsäurezusatz stets sauer erhaltener Lösung operirt; der Erfolg ist immer der gleiche gewesen. Unter Reduction des Nitrorestes zerfällt die Verbindung in Naphtylamin und Schwefelsäure. Arbeitet man in neutraler oder alkalischer Lösung, so tritt sofort beim Hinzugeben der ersten Amalgammenge der charakteristische Geruch nach Naphtylamin auf, und ebenso kann man bei Anwendung des Barytsalzes beobachten, wie momentan beim Hinzukommen des Amalgams zur wässrigen Lösung schwefelsaurer Baryt abgeschieden wird. — Die Umsetzung scheint unter allen Umständen eine gleich glatte zu sein; denn schon bei den Versuchen, die im Kleinen mit einigen Grammen ausgeführt wurden, wurde immer das Naphtylamin in so reichlicher Menge erhalten, dass es bequem durch Umkrystallisation vollkommen rein dargestellt werden konnte. Von einer Elementaranalyse konnten wir bei den charakteristischen Eigenschaften der Aminbase absehen, zumal Hr. Gräff den Schmelzpunkt der vollkommen farblosen Krystalle, übereinstimmend mit einem durch directe Reduction von Nitronaphtalin erhaltenen Naphtylamin, bei  $46^{\circ}$  C. liegend bestimmte.

Ich habe natürlich in Folge dieser Beobachtungen, die schon vor mehreren Jahren einmal beabsichtigten Untersuchungen über die Reduction der Nitrobenzolsulfonsäuren durch Natriumamalgam sofort wieder aufgenommen und für die beiden, beim Behandeln von Nitrobenzol mit rauchender Schwefelsäure entstehenden Säuren wenigstens gefunden, dass sie sich in entgegengesetztem Sinne verhalten. Sie werden beim Behandeln mit der berechneten Menge Natrium leicht in Azoverbindungen verwandelt, ohne dass eine Spur Anilin oder Schwefelsäure gebildet wird.

Die  $\alpha$ -Nitronaphtalinsulfonsäure verhält sich demnach in dieser Reaction sehr wesentlich verschieden von den wirklichen aromatischen Sulfonsäuren und diese Thatsache scheint mir ein nicht zu verachtendes Moment zu sein, für die Entscheidung der neuerdings angeregten Frage über die Constitution des Naphtalins. Sie spricht entschieden zu Gunsten einer unsymmetrischen Structur, bei der nicht alle Kohlenstoffatome sich in aromatischer Bindung befinden.

Wir beabsichtigen das Studium über die reducirende Einwirkung des Natriumamalgams auf nitrirte Sulfonsäuren fortzusetzen und weiter auszudehnen, gleichzeitig aber auch die Darstellung von Homologen des Azophenylens auf anderen Wegen zu versuchen.

XLV. Ueber die Einwirkung von Oxalsäure auf Resorcin in höherer Temperatur.

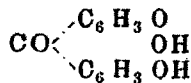
Aus dem Jahre 1871 liegt eine Notiz des Hrn. Baeyer vor, (s. diese Berichte IV, 662) wonach beim Erhitzen von Resorcin mit Oxalsäure und Schwefelsäure eine gelbe Substanz entsteht, die Hr. Baeyer als ein Resorcin-Carbonein, vielleicht Euxanthon, ansprach, ohne jedoch seitdem auf diese Reaction wieder zurückgekommen zu sein. Bei Gelegenheit einer Untersuchung, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Andreae über die Umsetzungsfähigkeit des Aetheroxalsäurechlorid's unternommen hatte, sind wir zu einer ähnlichen Reaction von Oxalsäure auf Resorcin geführt worden, aus der, wie uns scheint, der von Hrn. Baeyer vermuthete Körper, da die gleichzeitige Einwirkung der Schwefelsäure ausgeschlossen ist, in reinem Zustand hervorgeht. Unsere Untersuchungen sind allerdings noch nicht so weit beendigt, dass wir ohne jeden Vorbehalt die Definition der neuen Verbindung zu geben uns berechtigt halten können, allein ich möchte nicht unterlassen, durch diese vorläufige Notiz Hrn. Andreae das Recht der ungestörten Beendigung dieser Untersuchung zu wahren.

Wir erhitzen 1 Mol. Resorcin mit 2 Mol. entwässerter Oxalsäure im zugeschmolzenen Rohr etwa 2--3 Stunden lang auf 200° C. Wenn anders die Röhren nicht explodirt sind, befindet sich nach dem Erkalten in ihnen eine tiefbraune, ziemlich dünnflüssige Masse, die nach dem Verdünnen mit etwas Alkohol beim Eingiessen in kaltes Wasser einen gelbrothen, flockigen Niederschlag entstehen lässt. Die wässrige Lösung enthielt neben unverändertem Resorcin und Oxalsäure noch Ameisensäure und einen anderen Körper, der auf Zusatz von freien oder kohlen-sauren Alkalien eine prachtvoll tiefblaue, sehr bald in schmutzig braun übergehende Farbenentwicklung zeigt, den wir aber vor der Hand nicht weiter verfolgt haben. Der durch Wasser entstandene Niederschlag repräsentirt entschieden das Hauptprodukt der Reaction; durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt, bildet er nach dem Trocknen ein feines, rothes, sehr leichtes, äusserst hygroskopisches Pulver, das von Alkalien leicht gelöst wird zu einer, je nach der Concentration mehr rothen oder gelben Lösung von intensiver, moosgrüner Fluorescenz; Säuren fällen aus diesen alkalischen Flüssigkeiten den Körper wieder unverändert in Form von Flocken aus. In conc. Essigsäure und in Alkohol ist er löslich, bleibt aber beim Verdunsten dieser Lösungsmittel unkrystallinisch als rothes Pulver zurück. — Durch Behandeln mit Wasserstoff *in statu nascendi* wird die essigsäure sowohl wie die alkalische Lösung leicht entfärbt, doch scheint es kaum möglich, dieses Reductionsprodukt zu fixiren, da bei der Berührung mit der Luft die ursprüngliche Färbung schnell wieder regenerirt wird. — Die Analysen, die aber wegen der enormen Hygroskopicität (es ist kaum möglich, auf der Waage constantes Ge-

wicht zu erhalten) mit Schwierigkeiten verknüpft sind, ergaben für die bei 120° C. getrocknete Substanz Zahlen, die zu der Formel  $C_{13}H_8O_4$  führen:

	Gefunden.		Berechnet für $C_{13}H_8O_4$ .
C	67.54	68.62	68.4
H	5.5	4.3	3.5.

Für diese Formel, die sich so ableitet, dass unter gleichzeitiger Abspaltung von 1 Mol.  $H_2O$  in 2 Mol. Resorcin für 2 Atome Wasserstoff ein CO-rest eingetreten ist:



spricht namentlich der Umstand, dass bei der Destillation über Zinkstaub Diphenylketon, Phenol und Benzol erhalten wird. Und wenn wir auch namentlich das Auftreten des ersten Produktes noch durch Analysen belegen müssen, so dünkt es uns doch kaum gewagt, schon jetzt unsere neue Substanz als Diresorcinketon zu bezeichnen.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid scheint nur ein Acetylrest eingeführt zu werden, wir erhielten wenigstens eine Verbindung, deren Analysen zu der Formel  $C_{13}H_7O_4$ ,  $C_9H_3O$  führen:

	Gefunden.		Berechnet.
C	66.67	66.78	66.66
H	4.5	4.4	3.7.

Trägt man in die alkoholische Lösung des Diresorcinketons Brom ein, so werden bedeutende Mengen davon aufgenommen und durch Wasser wird dann ein schwerer, bromreicher Körper gefällt, der auch in seiner Farbkraft mit Eosin die grösste Aehnlichkeit zeigt. Wir haben bis jetzt dieses gebromte Produkt noch nicht ganz rein unter Händen gehabt, sondern, wie es nach den Analysen scheint, vor der Hand noch ein Gemenge eines 3fach und eines 4fach gebromten Produktes erhalten:

	Gefunden.		Berechnet für	
			$C_{13}H_3Br_3O_4$	$C_{13}H_4Br_4O_4$
Br	53.42	53.70	51.5	59.0
C	30.34	—	33.5	28.6

hoffen aber in Bälde Näheres berichten zu können.

Freiburg i. B., 10. Juli 1877.

### 339. W. Zorn: Ueber Nitrosylsilber.

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

Im Jahre 1871, Chem. News 23, 206 veröffentlichte Edw. Divers eine Notiz über: „Das Bestehen und die Bildung von Salzen des Stickoxydul's“, in welcher er angiebt, dass sich bei der Behandlung

einer Lösung von salpetersaurem Kalium mit Natriumamalgam, darauf folgender Neutralisierung mit Essigsäure und Versetzen mit Silbernitrat ein Silbersalz von der Zusammensetzung  $\text{NO Ag}$  gewinnen lasse, allerdings aber nur in sehr kleinen Mengen. Er beschreibt dasselbe als einen gelben, in Wasser unlöslichen Niederschlag, dem häufig eine schwarze Substanz beigemischt ist, der sich am Lichte nicht verändert, in sehr verdünnter Salpetersäure unverändert löslich ist, von concentrirter Salpetersäure unter Entwicklung rother Dämpfe von concentrirter Essigsäure unter Entwicklung von Stickoxydul gelöst wird und sich ferner bei vollständigem Trocknen zersetze. Aus seinen Analysen, welche jedoch sämmtlich einen zu geringen Silbergehalt ergeben, glaubt Divers dem Körper doch keine andere Formel als die genannte zuschreiben zu müssen, da er die Differenz der analytischen Daten aus der Unreinheit der untersuchten Substanz genügend erklärt findet.

Obwohl also die Existenz einer Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{NO Ag}$  aus den Divers'schen Versuchen noch nicht mit vollkommener Gewissheit hervorgeht, auch seit jener Zeit meines Wissens keine weiteren Mittheilungen über diesen Gegenstand erfolgt sind, entschloss ich mich doch, wegen der nicht geringen Wahrscheinlichkeit von einer Verbindung  $\text{NO Ag}$  ausgehend zu organischen Nitroverbindungen gelangen zu können, den Versuch von Divers zu wiederholen und den dabei entstehenden Körper auf seine Zusammensetzung zu untersuchen.

Ich kann zunächst die Angaben von Divers im Allgemeinen nur bestätigen. Man erhält in der That aus einer mit der berechneten Menge Natrium-Amalgam behandelten Salpeterlösung nach der Neutralisation mit Silbernitrat eine grünlichgelbe Fällung, welche die von Divers angegebenen Eigenschaften besitzt, durch Auflösen in sehr verdünnter Salpetersäure und vorsichtige Ausfällen mit Ammoniak erhält man die Substanz leicht vollständig rein und sie besitzt dann eine rein gelbe Farbe, löst sich ohne Rückstand in Salpetersäure, sowie in Ammoniak und lässt sich ohne Zersetzung im luftleeren Raum über Schwefelsäure trocknen, in welchem Zustande sie längere Zeit auf  $100^\circ$  erhitzt werden kann, ohne an Gewicht zu verlieren.

Einen Körper von genau denselben Eigenschaften erhält man auch durch Reduktion des salpetrigsauren Kaliums mit Natriumamalgam und empfiehlt sich dieses Verfahren wegen des um die Hälfte geringeren Verbrauchs an Natriumamalgam sowie durch die grössere Reinheit des dabei entstehenden Produktes.

Die Ausbeute ist nach beiden Methoden annähernd dieselbe und durchaus nicht so unbefriedigend, wie dies die Angaben von Divers befürchten lassen; ich erhielt auch bei mannigfacher Abänderung des Versuchs stets 15 pCt. des Gewichts des angewandten Nitrates oder



340. Otto N. Witt: Ueber die Einwirkung primärer Amine auf Diphenylnitrosamin.

(II. Mittheilung über aromatische Nitrosamine.)

(Eingegangen am 4. Juli.)

Die Wechselwirkung von Anilin und Diphenylnitrosamin ist eine äusserst heftige. Sie beginnt bei etwa 70°, die Temperatur steigt als bald weit über 100°; es entweichen Ströme von Wasserdampf, denen sich alsbald sehr übel riechende Zersetzungsprodukte beigesellen. Im Rückstande verbleibt eine zähe, schmierige, dunkle Masse.

Mässigt man die Reaction durch Anwendung grossen Anilinüberschusses, so kann man mitunter in dem mit verdünnter Essigsäure vom Anilin befreiten Produkt Diazoamidobenzol nachweisen. Dasselbe enthält stets Amidoazobenzol und Diphenylamin neben ansehnlichen Mengen dunkler Schmierer. Wird die Schmelze sofort mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt, so findet man nach einiger Zeit an den Wänden des Gefässes geringe Mengen einer neuen Substanz in prächtigen, rubinrothen, federigen Krystallen.

Dieser complicirte Zersetzungsprocess verläuft offenbar in zwei Phasen. Die erste ist die Bildung von Diazoamidokörpern, die zweite die Bildung von Amidoazokörpern durch Einwirkung des überschüssigen Anilins auf das Diazoamidoprodukt. Ueber die Natur des in Alkohol schwer löslichen Körpers aber fehlte mir zunächst jeder Aufschluss. Um das Verständniss des Processes zu erleichtern, habe ich versucht, durch Anwendung des Paratoluidins statt Anilin die Reactionen der zweiten Phase unmöglich zu machen; denn bekanntlich ist dem Paratoluidin durch Besetzung des Parapunktes die Fähigkeit, Amidoazokörper zu bilden, entzogen.

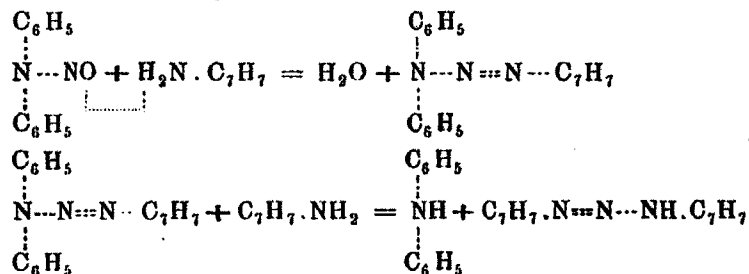
Diphenylnitrosamin wurde mit der vierfachen Menge Paratoluidin unter beständigem Umrühren zusammengeschmolzen und auf 100° erhitzt. Als bald entweichen Ströme von Wasserdampf. Das Reactionsprodukt wurde mit warmer, verdünnter Essigsäure gewaschen, in warmem Ligroin gelöst, getrocknet und filtrirt. Nach kurzer Zeit schieden sich grosse Mengen seidenglänzender Nadeln aus, die durch Waschen mit kaltem und Krystallisation aus gelinde erwärmtem Ligroin analysenrein erhalten wurden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 115.5—116°. Reines Paradiazoamidotoluol schmolz bei 116.5°. Auf heissem Platinblech verpufften sie. In concentrirte Schwefelsäure lösten sie sich mit gelber Farbe. Ihre farblose alkoholische Lösung wurde durch Salzsäure nicht verändert. Mit salzsaurem Anilin erwärmt, entstand ein in Säuren mit rother Farbe löslicher Amidoazokörper. Vor allem aber gaben sie die nachfolgende äusserst empfindliche Reaction aller Diazoamidokörper. In alkoholischer Lösung mit einer alkoholischen

Lösung von Phenylendiamin versetzt, wird keine Farbenänderung wahrgenommen (Unterschied von Diazokörpern); dieselbe tritt aber sofort ein auf Zusatz von Essigsäure; die Flüssigkeit färbt sich durch Bildung eines Chrysoïdins tief orangeroth. Alle diese Reactionen stimmen mit denen des Paradiazoamidobenzols überein. Die Analyse bestätigte dieses Resultat.

Berechnet für C <sub>14</sub> N <sub>2</sub> H <sub>15</sub> .		
	Berechnet	Gefunden
C	74.66	74.64
H	6.66	7.06
N	18.66	—
	99.99	

Aus der Mutterlauge dieser Krystalle konnte ich bei weiterem Verdampfen grosse Mengen von Diphenylamin erhalten, welches durch seinen Schmelzpunkt (55°) und seine charakteristische Reaction mit Salpeter- und Schwefelsäure identificirt wurde.

Diese Resultate zeigen, dass der Sauerstoff der Nitrosylgruppe in den Nitrosaminen seine leichte Verschiebbarkeit beibehalten hat. Er verbindet sich mit dem Wasserstoff der Amidgruppe; der wahrscheinlich intermediär entstehende neue Körper setzt sich mit dem überschüssigen primären Amin in Diphenylamin und den entsprechenden Diazoamidkörper um.



Beim Studium der zweiten Phase bot die Bildung von Amidoazobenzol nichts Auffallendes. Dieselbe erfolgte fast quantitativ, wenn ich eine Lösung gleicher Moleküle Diphenylnitrosamins und salzsauren Anilins in dem doppelten Gewichte reinen Anilins mehrere Stunden stehen liess und die begonnene Reaction durch gelindes Erwärmen beendete. Das durch Waschen mit verdünnter Salzsäure und Krystallisation aus Ligroin und später aus Alkohol gereinigte Amidoazobenzol zeigte den Schmelzpunkt (121.5—122°) und alle Reactionen des reinen Amidoazobenzols.

Es erübrigte nun noch die Untersuchung des granatrothen, in Alkohol völlig unlöslichen Körpers. Nach vielen vergeblichen Versuchen, denselben in ansehnlicher Menge zu erhalten, schlug ich folgenden Weg als den besten ein.

10 Gr. Nitrosamin, 10 Gr. salzsaures Anilin werden in 200 Gr. reinen trockenen Anilins gelöst und das Gemisch auf 120—125° erwärmt. Bei dieser Temperatur erhält man etwa 1½ Stunden; man lässt alsdann auf etwa 60° erkalten, versetzt mit dem gleichen Volum Alkohol und lässt 24 Stunden stehen. Der vereinigte Inhalt einer Anzahl so bereiteter Kolben wird abfiltrirt und die auf dem Filter gesammelte Krystallmasse mit Alkohol gewaschen. Diese getrockneten Krystalle werden in ihrem zehnfachen Gewichte reinen Anilins gelöst, die Lösung filtrirt, erkalten gelassen und die erhaltenen Krystalle abgesaugt und mit Alkohol so lange nachgewaschen, bis derselbe völlig farblos abläuft.

Die Substanz ist nun rein. Sie schmilzt bei 236° und erstarrt weit unter ihrem Schmelzpunkt. Sie bildet prächtig rubinrothe, platte Nadeln von ausserordentlichem Glanze. Dieselben lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit sehr intensiver, charakteristischer, violetter Färbung. Auch Salzsäure färbt die Krystalle beim Erwärmen dunkelviolett, ohne sie indess zu lösen.

Eine Verbrennung ergab die folgenden Zahlen:

C	80.696
H	5.727.

Offenbar war dieser Körper durch die Wechselwirkung der in der Nitrosaminschmelze vorhandenen Produkte entstanden. Ich versuchte daher, ehe ich zur Aufstellung einer Formel schritt, den Körper in einer weniger complicirten Reaction zu erzeugen. Nach einer grossen Zahl vergeblicher Versuche fand ich, dass derselbe höchst wahrscheinlich der Einwirkung des Diphenylamins auf Amidoazobenzol seine Entstehung verdankt. Erhitzt man nämlich salzsaures Amidoazobenzol mit Anilin in der beschriebenen Weise auf 120°, so lassen sich Spuren des neuen Körpers erhalten. Setzt man aber der Mischung von vornherein Diphenylamin zu, so kann man eine sehr beträchtliche Ausbeute des gesuchten Produktes erzielen. Zu seiner Darstellung erhitzte ich 10 Gr. Amidoazobenzol, 10 Gr. Diphenylamin, 10 Gr. salzsaures Anilin und 200 Gr. Anilin während 1½ Stunden auf 120—125° und verfuhr im Uebrigen genau wie vorher. Das so erzeugte Produkt schmolz bei fast derselben Temperatur (237°) und zeigte genau dieselben Reactionen. Die analytische Bestimmung seiner sämtlichen Bestandtheile führte zu der Formel  $C_{36}H_{29}N_5$ .

	Berechnet für $C_{36}H_{29}N_5$ .	Gefunden.
C	81.3	81.07 —
H	5.5	5.85 —
N	13.0	— 13.17
	100.0	100.09.

Aus diesen Analysen, sowie aus der Art und Weise der Entstehung des neuen Körpers geht mit Wahrscheinlichkeit hervor, dass der-





Der Druck in den Röhren ist bedeutend und rührt von der Anwesenheit sauer reagirender Gasarten her. Was den Campher anbelangt, so ist derselbe vollständig verschwunden.

Die flüssige Masse kann leicht durch eine einmalige Destillation in zwei Theile getrennt werden, wovon der erste von 160—200° siedet, während die zweite Hälfte erst über 350° übergeht. Diese letztere bildet eine gelblichgrüne, dickflüssige Masse und besteht wahrscheinlich aus unter dem Einflusse des Fluorbors gebildeten, polymerisirten Kohlenwasserstoff.

Der von 160—200° siedende Antheil wurde mit Wasser gewaschen, wobei keine Volumenverminderung zu bemerken ist, getrocknet und fractionirt. Auf diese Weise gelingt es leicht, einen Körper zu isoliren, der von 174—180° siedet, und den ich, in Betracht seines Siedepunktes, seines Geruches und seiner Abstammung als gewöhnliches Cymol erkannt habe. Ich werde übrigens noch eine Verbrennung und wenn nöthig, eine Dampfdichtebestimmung ausführen.

Die Ausbeute an Cymol ist ganz bedeutend, indem 50 Gr. mit Fluorbor gesättigten Camphers, gegen 20 Gr. Cymol lieferten.

2) Anethol. Bei der Einwirkung des Fluorbors auf Anisöl findet eine bedeutende Wärmeentwicklung statt, und es kann die Temperatur der Masse bei einem gewissen Zeitpunkte sich bis zum Sieden steigern. Wird hierauf die Gesamtmenge der Destillation unterworfen, so isolirt man in kurzer Zeit einen Körper, der von 158—163° siedet, und der wohl nichts anderes sein wird wie ein dem Anethol entsprechender Kohlenwasserstoff.

Gleichzeitig ist die Bildung eines gegen ungefähr 140° siedenden Produktes in Betracht zu ziehen, das, eine schwere Flüssigkeit darstellend, sich an der Luft unter Abscheidung von Borsäure theilweise zersetzt. Wird dieser Körper mit Wasser gemengt, so erfolgt eine sofortige vollständige Auflösung unter Bildung von Borsäure und Fluorwasserstoffsäure.

Ich werde diese Verbindung einem genaueren Studium unterwerfen, indem ich vermüthe, dass dieselbe eine der Kieselfluorwasserstoffsäure analoge Zusammensetzung besitzt.

Zu erwähnen bleibt noch, dass, sowie bei der Einwirkung des Fluorbors auf Campher, so auch hier hochsiedende, ganz ähnliche Produkte erhalten wurden.

3) Benzaldehyd. Dieser Aldehyd vereinigt sich direct und in ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen mit dem Fluorbor zu einer gut krystallisirten Verbindung, die an der Luft sich sogleich unter Ausstossen weisser, saurer Dämpfe in Benzaldehyd, und die Zeretzungsprodukte des Fluorbors bei Gegenwart von Wasser, umsetzt.

Wird diese Verbindung in zugeschmolzenen Röhren auf 250° während 24 Stunden erhitzt, so erhält man eine schwarze, feste Masse,

die, mit Aether behandelt, diesem Lösungsmittel eine weisse, sehr harte, krystallinische Substanz abgiebt, welche, wenig löslich in kaltem Wasser, verhältnissmässig leicht löslich in siedendem Wasser, aus dieser Flüssigkeit krystallinisch unter der Form, von dünnen, ineinandergeschlingelten Fäden sich absetzt. Die wenige an der Oberfläche des Wassers schwimmende Substanz ist, soweit sie aus dem Wasser hervorragt, in feinen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Unter dem Mikroskope betrachtet, erkennt man leicht schöne, prismatische Krystalle, die von einer körnig-amorphen Masse ausstrahlen. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt genau zwischen  $123-124^{\circ}$ ; eine Erstarrung findet erst bei  $80^{\circ}$  statt.

Es bildet sich bei dieser Reaction ausserdem eine ganz bedeutende Menge von Borsäure sowie etwas Kohle. Der Druck in den Röhren ist auch da ziemlich gross.

Ob ich es hier ebenfalls mit einem Kohlenwasserstoffe zu thun habe, oder ob vielleicht die vorliegende Substanz aus zwei Molekülen Benzaldehyd unter Austritt von bloss einem Molekül Wasser entsteht, ist eine Frage, die bloss durch die Analyse entschieden werden kann.

4) Das Chloral verwandelt sich unter dem Einflusse des Fluorbors in kürzester Zeit in Metachloral, Eisessig liefert, nach dem Siedepunkt und dem Geruche des Produkts zu urtheilen, etwas Essigsäureanhydrid. Fluorbor ist ohne Wirkung auf die Bernsteinsäure.

5) Aethylen verbindet sich mit Fluorbor zu einer bei  $126^{\circ}$  siedenden Flüssigkeit, die an der Luft sogleich unter Ausstossung weisser, stark sauer reagirenden Nebel abdampft mit Zurücklassung von etwas Borsäure und Verbreitung eines intensiven Geruches nach Aethylen. Es ist diese Verbindung offenbar nichts anderes wie Borfluoraethylen, das, an sich sonst beständig, unter der Einwirkung der Feuchtigkeit der Luft sich gerade auf in Aethylen und die Umsetzungsprodukte des Fluorbors zersetzt. Mit Wasser gemischt erfolgt eine augenblickliche, stürmische Zersetzung unter lebhafter Entwicklung von Aethylengas.

Wir haben somit in dieser Verbindung einen Körper, der sogleich in Berührung mit Wasser in Aethylen, und wie ich vermüthe in chemisch reines Aethylen zerfällt, indem die Umsetzungsprodukte des Fluorbors, wie bekannt, von Wasser mit der grössten Energie zurückgehalten werden.

Ich dehne meine Untersuchungen gegenwärtig auf andere gasförmige Kohlenwasserstoffe, wie Propylen und Acetylen aus, und ich hoffe zu ähnlichen Resultaten zu gelangen.

Im weiteren werde ich die Einwirkung des Borfluors auf sauerstoffhaltige Substanzen studiren, die verschiedenen anderen Körperklassen angehören.

Genf, Universitäts-Laboratorium, den 3. Juli 1877.

**342. Alexander Classen: Quantitative Bestimmung von Mangan, Kobalt, Nickel und Zink durch Fällung als Oxalate.**  
(Eingegangen am 7. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tomann.)

In der Fresenius'schen Zeitschrift für analytische Chemie <sup>1)</sup> habe ich eine neue Methode zur Bestimmung von Mangan beschrieben, welche darin besteht, dass man das Mangan in Oxalat überführt und letzteres auf Zusatz von concentrirter Essigsäure (80 pCt) ausscheidet. Das Manganoxalat ist in concentrirter Essigsäure vollkommen unlöslich. Zur Ueberführung des Mangans in Oxalat, versetzt man die concentrirte, neutrale Auflösung des Salzes mit Kaliumoxalat (1 : 6) und fügt dann so lange concentrirte Essigsäure hinzu, als noch eine Fällung von Manganoxalat entsteht. Enthält die zu fällende Lösung freie Säure, so entfernt man dieselbe möglichst durch Abdampfen, neutralisirt die Flüssigkeit mit Natriumcarbonat, löst den entstandenen Niederschlag in concentrirter Oxalsäure, fügt Kaliumoxalat hinzu und bewirkt dann die vollständige Ausfällung des Manganoxalats durch Uebersättigen mit Essigsäure. Der schwach röthlich gefärbte Niederschlag wird durch Erwärmen im Sandbade schön krystallinisch, so dass Filtration und Auswaschen (entweder mit conc. Essigsäure oder mit einem Gemisch aus gleichen Volumen conc. Essigsäure, Alkohol (95 pCt) und Wasser) gar keine Schwierigkeit bietet.

Durch Glühen bei Luftzutritt geht das Manganoxalat in Manganoxyduloxyd über, dessen Gewicht bestimmt wird.

Auf gleiche Art wie Mangan kann nun auch Kobalt, Nickel und Zink <sup>2)</sup> gefällt und durch Glühen der Oxalate das Gewicht von CoO, NiO und ZnO bestimmt werden. Nickel- und Zinkoxalat können mit einer Mischung von  $\frac{2}{3}$  Vol. conc. Essigsäure (80 pCt.) und  $\frac{1}{3}$  Vol.

<sup>1)</sup> Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie XVI, 315.

<sup>2)</sup> Nickel und Kobalt wurden schon früher durch Fällen der neutralen Lösung mit Oxalsäure zu bestimmen versucht. Rose (Quantitative Analyse, 6. Aufl. bearbeitet von Finken er p. 127 u. 139) empfiehlt die Lösung mit Oxalsäure zu versetzen, den Niederschlag nach längerem Stehen (mehrere Tage hindurch) zu filtriren, mit Oxalsäure haltigem Wasser auszuwaschen und dann durch Glühen in metallisches Kobalt oder Nickel überzuführen. (Letzteres ist nicht richtig; beim Glühen der Oxalate von Kobalt oder Nickel resultiren nicht die Metalle, sondern die Oxydverbindungen.) Rose kann diese Methode nicht empfehlen, da die Fällung keine vollständige ist. Die Resultate konnten schon deshalb nicht genau ausfallen, weil die beiden Oxalate durch Auswaschen mit Oxalsäure merklich in Lösung gehen. Aus diesem Grunde ist auch die neuerdings von Hrn. Wöhler (diese Ber. X, 546) zur Trennung des Eisens von Kobalt und Nickel vorgeschlagene Methode, zu einer quantitativen Bestimmung dieser Körper nicht zu empfehlen, da dieselbe ohne Verlust von Kobalt und Nickel nicht ausgeführt werden kann. Gibbs (Amer. Journ. 22, 214) hat diese Metalle durch Oxalsäure und Alkohol abzuscheiden versucht. Die Fällung ist aber auch hier nicht ganz vollständig, abgesehen davon, dass, wie Gibbs selbst zugiebt, die erhaltenen Niederschläge so fein sind, dass dieselben sich nicht zur quantitativen Bestimmung eignen.

Wasser, oder auch mit der obigen, aus Essigsäure, Alkohol und Wasser bestehenden Mischung ausgewaschen werden. Zum Auswaschen des Kobaltniederschlags ist entweder letztere Mischung oder Essigsäure von 80 pCt. zu verwenden.

Diese Art der Abscheidung und Bestimmung hat vor dem bisherigen Verfahren bedeutende Vorzüge (besonders den Methoden gegenüber, welche auf Fällung dieser Metalle durch Alkalihydroxyde oder Alkalicarbonate basiren), da die Bestimmung selbst rascher auszuführen ist und die Niederschläge leichter rein erhalten werden können. Die Methode lässt sich noch zur Bestimmung von Silber, Kupfer, Cadmium, Blei etc., anwenden. Bei der Fällung dieser Metalle ist indess die Gegenwart verschiedener Salze von Einfluss. Es wird z. B. das Cadmium bei Anwesenheit von Chlorkalium oder Chlorammonium gar nicht gefällt. Kupfer wird nur in ganz concentrirter Auflösung, und dann noch nicht ganz vollständig, gefällt. Das Verhalten dieser Metalle lässt sich in einzelnen Fällen zur Trennung von den oben angeführten, durch Kaliumoxalat fällbaren Metallen benutzen.

**343. Alexander Classen: Ueber eine neue Methode zur Trennung des Eisens von Mangan, Kobalt, Nickel und Zink.**  
(Eingegangen am 7. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Bei der Analyse vieler Substanzen handelt es sich meistens darum, eine Trennung des Eisens von anderen Metallen vorzunehmen, ohne dass der hierbei erhaltene Eisenniederschlag zur Bestimmung dieses Körpers dient. Letzteres ist auch nur in den wenigsten Fällen direct ausführbar, da bei Anwendung der üblichen Trennungsvorgänge, der Eisenniederschlag, bei Gegenwart von Thonerde, Kieselsäure, Phosphorsäure etc., mit diesen Körpern gemengt, erhalten wird. Das Eisen wird daher in der Regel in einer besonderen Portion oder auch in der Lösung des erhaltenen Niederschlags titrimetrisch bestimmt. Zur Trennung des Eisens von den übrigen Metallen wird dasselbe bekanntlich entweder als basisches Eisenacetat, oder als basisches Eisenoxysalz<sup>1)</sup> abgeschieden und im Filtrate Mangan, Kobalt, Nickel oder Zink bestimmt. Diese Methoden geben bei Anwendung der Trennung des Eisens von Mangan sehr gute Resultate, da es, bei Einhaltung der bezüglichen Vorschriften, möglich ist, alles Mangan in das Filtrat überzuführen. Anders verhält es sich aber bei der Trennung des Eisens von Kobalt, Nickel oder Zink. Ist hier die Menge von Eisen einigermaßen bedeutend, so bleiben erhebliche Mengen dieser Metalle bei dem Eisenoxyniederschlag zurück, welche

<sup>1)</sup> Herschel, Ann. Chim. et Phys. 49, 306.

erst durch mehrmaliges Lösen und Fällen gewonnen werden können<sup>1)</sup>. In allen Fällen sind diese Methoden sehr zeitraubend, da das Auswaschen grösserer Eisenoxydmassen sehr langsam von statten geht. Diese Uebelstände lassen sich vermeiden, wenn man die betreffenden Metalle vor der Fällung des Eisens als Oxalate abscheidet. Fügt man zu einer neutralen Auflösung eines Eisenoxydsalzes Kaliumoxalat und dann Essigsäure im Ueberschuss, so wird Eisenoxalat abgeschieden. Verfährt man in gleicher Art mit einer Eisenoxydlösung, so bleibt dieselbe, selbst nach tagelangem Stehen, vollkommen klar. Zur Trennung des Eisens von den obigen Metallen, versetzt man nun die neutrale, concentrirte, eisenoxydhaltige Auflösung mit einer genügenden Menge von Kaliumoxalat (1 : 6; die Farbe der Flüssigkeit geht hierbei von braunroth in grün oder gelbgrün über), und fügt, unter Umrühren, conc. Essigsäure (80 pCt) im Ueberschuss hinzu. Anstatt Essigsäure kann man auch das aus gleichen Volumen bestehende Gemisch von Essigsäure (80 pCt.), Alkohol (95 pCt.) und Wasser anwenden. Die Fällung wird zweckmässig in einer Porzellanschale vorgenommen und die Flüssigkeit einige Zeit im Wasserbade erhitzt. Verdünnte Auflösungen werden vor der Fällung zuerst im Wasserbade concentrirt. Zeigt die zu fällende Flüssigkeit saure Reaction, so wird die freie Säure vorher durch Abdampfen möglichst entfernt, dann die Flüssigkeit mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction versetzt<sup>2)</sup>, der Niederschlag in concentrirter Oxalsäure gelöst, Kaliumoxalat und schliesslich Essigsäure hinzugefügt. Nach dem Erkalten wird der entstandene Niederschlag filtrirt und von dem Eisenoxalat durch Auswaschen mit Essigsäure oder der obigen Mischung vollkommen befreit. Ist die Menge von Eisenoxyd bedeutend, so erhalten die Niederschläge (wahrscheinlich in Folge partieller Reduction des Eisenoxalats) leicht eine geringe Menge desselben zurück, was bei Zink und Mangan schon an der Farbe der Niederschläge ersichtlich ist. Zu diesem Falle wird der durch Decantation ausgewaschene Niederschlag in der Porzellanschale mit verd. Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung im Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft, der Rückstand mit wenig Wasser versetzt, mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und dann mit Essigsäure übersättigt. Der jetzt erhaltene Niederschlag ist eisenfrei. Detaillirte Angaben und analytische Belege behalte ich mir vor.

Aachen, 6. Juli 1877.

<sup>1)</sup> Bei der im hiesigen Laboratorium ausgeführten Analyse eines Nickelsteins, welcher 80 pCt. Eisen, auf Oxyd berechnet, enthielt, zeigte es sich, dass selbst nach fünfmaliger Ausfällung des Eisens, dasselbe noch Kobalt und Nickel enthielt.

<sup>2)</sup> Geringe Mengen von Säure können ohne vorheriges Abdampfen direct mit Natriumcarbonat neutralisirt werden.

344. R. Gnehm und G. Wyss: Ueber Derivate des Diphenylamins.  
(Eingegangen am 12. Juni.)

Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenylamin,  
Methyldiphenylamin und Diphenylnitrosamin.

In einer früheren Mittheilung <sup>1)</sup> hat der Eine von uns gezeigt, dass durch Behandlung von Diphenylamin oder Methyldiphenylamin mit rauchender Salpetersäure lediglich ein Hexanitrodiphenylamin entsteht; die Bildung von anderen Nitroverbindungen war damals nicht zu beobachten. Wie spätere Versuche erwiesen, sind niedriger nitrirte Diphenylamine leicht zu gewinnen, wenn Salpetersäure — nicht auf Diphenylamin direct — sondern auf Lösungen desselben in Eisessig oder Alkohol einwirkt. Es bilden sich hierbei je nach der Concentration der Lösung und der beim Versuche herrschenden Temperatur neben stetsfort auftretenden schmierigen Substanzen verschiedene Nitrodiphenylamine, von denen wir bis jetzt nur eines in erforderlicher Reinheit und genügender Menge darstellen konnten. Dieselbe Verbindung wird erhalten aus Diphenylamin, Methyldiphenylamin und Nitrosodiphenylamin; letztere Substanz zeigte sich zur Bereitung grösserer Mengen besonders geeignet.

Darstellung aus Diphenylamin. 1 Theil Diphenylamin wird in etwa der 40fachen Menge Eisessig gelöst und die gebildete Lösung in einem geräumigen Kolben zum Kochen erhitzt; der Kolben wird vom Feuer entfernt und nun in die heisse Flüssigkeit vorsichtig, tropfenweise gewöhnliche Salpetersäure eingetragen. Nach jedem Zusatze tritt eine äusserst lebhafte Reaction ein, die Flüssigkeit nimmt zunächst eine grünliche Farbe an, wird hierauf gelbgrün, dann gelbbraun und jetzt beginnen sich rothe Dämpfe zu entwickeln. Sollte die Temperatur der Lösung durch zu langsames Eintragen der Salpetersäure bedeutend gesunken sein, so muss vor neuem Säurezusatze wieder erwärmt werden. Die Menge der verbrauchten Salpetersäure beträgt das 3—5fache Gewicht vom angewendeten Diphenylamin. Nachdem die Entwicklung von rothen Dämpfen ganz kurze Zeit ange dauert, giesst man das Reactionsprodukt in viel Wasser ein, um die gebildeten Nitroverbindungen als schmutzig gelb gefärbte Flocken auszufällen. Diese werden auf einem Filter gesammelt, gut gewaschen und getrocknet; sie stellen ein schmutzig grünlichgelb gefärbtes Pulver dar, welches bei Wasserbadtemperatur eine braune, schmierige, dickliche Masse bildet, die beim Erkalten zu einem braun gefärbten Harze erstarrt. Die Reinigung von den in grosser Menge entstandenen, schmierigen Produkten ist ziemlich langwierig und mit viel Substanzverlust verbunden; sie wird am besten in nachstehender Weise voll-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1399.

zogen. Die gut ausgewaschene Masse wird mit verdünnter Natronlauge gekocht, es entsteht eine prachtvolle rothe Lösung, welche vom Ungelösten durch Filtration getrennt wird, der Rückstand wird in ähnlicher Weise mehrmals mit Natronhydratlösung behandelt. Die rothen Flüssigkeiten lassen beim Erkalten braungelbe Flocken ausfallen; man sammelt diese auf einem Filter und wäscht gut aus. Durch einmalige Behandlung kann ein Produkt erhalten werden, dessen Schmelzpunkt bei 150—170° liegt.

Mit dieser Substanz wird dieselbe Behandlung ein zweites, drittes und wenn nöthig viertes Mal vorgenommen. Die nach Erkalten und Filtriren erhaltenen Lösungen sind stets noch intensiv roth gefärbt; sie enthalten neben schmierigen Produkten (die auf Säurezusatz als braune Flocken ausfallen) nicht unbedeutende Mengen der Nitroverbindung. Das aus Natronhydratlösung beim Abkühlen erhaltene ziegelrothe Pulver wird nun aus Eisessig umkrystallisirt; nach mehrmaliger Wiederholung gelingt es, ein Produkt von constantem Schmelzpunkt zu erhalten.

Dieselbe Verbindung wird auch aus Methyldiphenylamin bereitet; es scheint hier jedoch eine so grosse Verdünnung mit Eisessig wie beim vorigen Versuche nicht nothwendig zu sein. Wir wandten bei unseren Operationen eine Lösung von 1 Thl. Methyldiphenylamin in 10—15 Thl. Eisessig an, arbeiteten im Uebrigen genau nach der obigen Vorschrift.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass Methyldiphenylamin in Eisessiglösung mit Salpetersäure ein Nitrodiphenylamin und nicht ein Nitromethyldiphenylamin liefert, wie wir es nach früheren Untersuchungen übrigens bereits vermuthen durften<sup>1)</sup>, prüften wir auch das Verhalten von Salpetersäure gegen Diphenylnitrosamin; auch hier hofften wir zu einem Nitrodiphenylamin zu gelangen und in der That hat sich unsere Voraussetzung bestätigt.

O. Witt<sup>2)</sup> hat bereits angegeben, dass Nitrosodiphenylamin durch Salpetersäure in einen gelben Körper umgewandelt wird, ohne über Eigenschaften und Zusammensetzung desselben nähere Angaben zu machen. Wir bereiteten uns nach der Vorschrift von O. Witt grössere Mengen von Diphenylnitrosamin und behandelten die Substanz in Eisessiglösung mit Salpetersäure. 1 Theil Diphenylnitrosamin wurde ca. 10 Thl. Eisessig gelöst und in die erhitzte Lösung langsam 3—5 Theile Salpetersäure eingetragen; die Reaction verläuft bedeutend ruhiger als beim Nitriren von Diphenylamin und Methyldiphenylamin. Die Reaktionsmasse liefert beim Eingiessen in Wasser einen schön gelb gefärbten Niederschlag, der nun, wie oben angegeben, weiter

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1399.

<sup>2)</sup> O. Witt, Inauguraldissertation, Zürich 1875; diese Berichte VIII, 855.

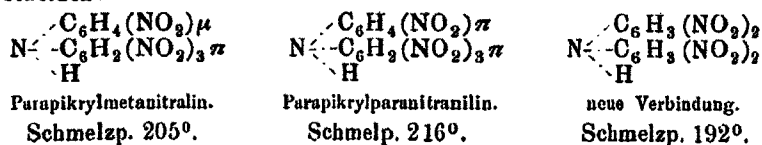


durch Lösen in Natronlauge und Umkrystallisiren in Eisessig gereinigt wird. Sehr leicht und rasch erhält man eine beträchtliche Menge der reinen Substanz.

**Eigenschaften.** Aus Eisessig krystallisirt die aus den drei verschiedenen Ausgangsprodukten bereitete Nitroverbindung in genau gleich aussehenden gelben, durchsichtigen Nadeln oder Prismen, welche bei 192° schmelzen, bei stärkerem Erhitzen an der Luft lebhaft aber ohne Explosion verbrennen. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Berechnet für $\text{NC}_{12}\text{H}_7(\text{NO}_2)_4$	Gefunden.
C	41.26	41.34
H	2.00	2.11
N	20.06	19.86.

Es ist diese Verbindung ein Tetranitrodiphenylamin und somit isomer mit dem von Austen<sup>1)</sup> dargestellten Parapikrylmetanitranilin und Parapikrylparanitranilin. In ihrer Zusammensetzung wird sich unsere Verbindung von den Austen'schen Körpern vermuthlich durch symmetrische Vertheilung der  $\text{NO}_2$ -Gruppen unterscheiden:



Von Alkohol wird der Körper mit gelber Farbe aufgenommen; beim Verdunsten des Lösungsmittels bleiben schöne, gelbe Nadeln zurück. Ebenso ist die Verbindung löslich in Aether und Benzol, und krystallisirt aus den gesättigten Lösungen in Form von gelben Nadeln oder Prismen.

**Verhalten gegen Alkalien.** Aehnlich wie die Isomeren wird unsere Verbindung von Natrium- oder Kaliumhydrat beim Erhitzen mit prachtvoll scharlachrother Farbe gelöst; beim Erkalten scheiden sich rothbraune Flocken, oder wenn die zur Lösung verwendete Nitroverbindung rein war, feine Nadelchen aus, die möglicherweise ein Salz des Tetranitrodiphenylamins sein konnten. Es zeigte sich jedoch bald, dass im Niederschlag die Nitroverbindung (nicht ein Salz) enthalten war. In diesem Punkte unterscheidet sich die neue Verbindung somit wesentlich vom Hexanitrodiphenylamin, welches letzterer Körper bekanntlich sehr leicht beständige Salze liefert.

Beim Auswaschen des aus der alkalischen Lösung erhaltenen Niederschlages mit Wasser zeigt sich oft eine rasche Farbenveränderung, die dunkelrothbraune Masse wird plötzlich viel heller; es liess uns dies vermuthen, dass aus der, überschüssiges Alkali haltenden

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1248.

Lösung zunächst ein Salz von rothbrauner Farbe ausfällt, welches sich auf Wasserzusatz zersetzt und in die freie, gelbe Nitroverbindung umgewandelt wird.

Um den Einfluss des Wassers aufzuheben, wurde zur Herstellung der Lösung und zum Auswaschen absoluter Alkohol verwendet; es gelang jedoch nicht, eine salzartige Verbindung herzustellen.

Tetranitrodiphenylamin besitzt wie Hexanitrodiphenylamin färbende Eigenschaften; Seide und Wolle werden direct, ohne Anwendung von Beize, schön gelb gefärbt; die Nuancen, welche erhältlich sind, erinnern einigermassen an die Farbentöne, die das Martiuagelb liefert. Der Anwendung dieses Körpers in der Färberei steht vor Allem entgegen die beinahe vollständige Unlöslichkeit in Wasser; die geringe Löslichkeit in Alkohol, Essigsäure, Alkalien.

Versuche das Tetranitrodiphenylamin in eine dem Acetyldiphenylamin und dem Acetyltetrabromdiphenylamin analoge Acetylverbindung umzuwandeln, hatten negativen Erfolg. Essigsäureanhydrit, Chloracetyl reagiren weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erwärmen am Rückfluss, noch beim Erhitzen unter Druck auf die Nitroverbindung ein.

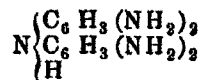
Ebenso wenig wirkt Brom bei gewöhnlichem Drucke auf die Eisessiglösung des Nitroproduktes.

Reduction des Tetranitrodiphenylamins. Während Hexanitrodiphenylamin durch Einwirkung von reducirenden Agentien eine tiefer gehende Zersetzung erleidet<sup>1)</sup> scheint dies bei der neuen Verbindung durchaus nicht der Fall zu sein. Wird Tetranitrodiphenylamin in ein schwach erwärmtes Gemisch von Zinn und Salzsäure portionenweise eingetragen, so löst sich die Nitroverbindung auf; aus der farblosen Flüssigkeit schiessen bei genügender Concentration durchsichtige Prismen an, die aus einem Zinndoppelsalz bestehen. Durch Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Concentriren des Filtrats im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom, erhält man das leicht lösliche, farblose, salzsaure Salz einer sehr veränderlichen Basis. Natronhydrat fällt die Basis aus der wässerigen Lösung des Salzes in beinahe weissen Flocken, die sich aber bei Berührung mit Luft sofort violett bis blauviolett färben.

Da der Reductionsprocess durchaus glatt zu verlaufen scheint, und Produkte einer tiefer eingreifenden Zersetzung: Triamidobenzol, Diamidobenzol, Anilin und Ammoniak nicht konstatiert werden konnten,

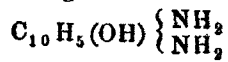
<sup>1)</sup> Vergleiche diese Berichte VII, 1401 und R. Gnehm, Inaugural-Dissertation, Zürich 1875, pag. 31. -- Es wird durch Behandlung von Hexanitrodiphenylamin mit Zinn und Salzsäure in nicht unbeträchtlicher Menge Ammoniak, neben schwarzbraunen Schmierem erhalten.

so halten wir es für nicht unwahrscheinlich, dass ein Tetraamidodiphenylamin von der Formel

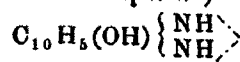


gebildet worden ist.

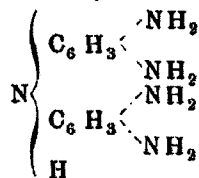
Die leichte Zersetzbarkeit eines derartigen Körpers durch den Sauerstoff der Luft wäre vielleicht in ähnlicher Weise zu erklären wie die Bildung von Biimidonaphthol aus Biamidonaphthol.<sup>1)</sup>



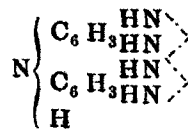
Biamidonaphthol.



Biimidonaphthol.



Tetramidodiphenylamin.



Tetrimidodiphenylamin.

Es ist uns jedoch nicht gelungen, den einen, noch den andern Körper zu isoliren oder in eine analysirbare Verbindung umzuwandeln. Weder das schwefelsaure Salz, noch die Zinndoppelverbindung, in welcher Form Graebe und Ludwig<sup>2)</sup> z. B. das sonst ebenfalls leicht zersetzbare Biamidonaphthol zur Analyse bringen konnten, zeigten sich in unserem Falle rein und beständig genug.

Verhalten des salzsauren Salzes der Basis in wässriger Lösung gegen einige Reagentien.

An der Luft färbt sich die Lösung roth violett.

Platinchlorid erzeugt eine dunkelviolette Färbung; nach einiger Zeit bildet sich ein dunkel gefärbter Niederschlag;

Eisenchlorid färbt die Lösung sofort dunkelviolett;

Zinnchlorid: nach einiger Zeit schmutzig braunroth;

Chromsäure: violett, schmutzig brauner Niederschlag;

Natriumnitrit: Im ersten Moment blau, dann roth und nach kurzer Zeit brauner Niederschlag. Führt man rasch in die blaue Lösung Seide ein, so wird dieselbe gefärbt. Wahrscheinlich hat sich derselbe Farbstoff gebildet, der auch mit Ammoniak (siehe unten) entsteht;

Chlorkalk: violett, dann brauner Niederschlag;

Jodlösung: dunkelviolett, schmutzigbrauner Niederschlag. Derselbe wird in Berührung mit Luft blau. (Siehe Verhalten gegen Ammoniak).

<sup>1)</sup> Annalen d. Chem. u. Pharm. CXXXIV, 375; CLIV, 303.

<sup>2)</sup> Graebe und Ludwig CLIV, 307.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten der salzsauren Basis gegen Ammoniaklösung. Es entsteht im ersten Augenblicke nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit zur wässerigen Lösung des Salzes ein beinahe farbloser Niederschlag (wie beim Versetzen mit Natronlauge), in Berührung mit Luft aber tritt sofort Blaufärbung auf, der ursprüngliche Niederschlag wird vollständig gelöst und es resultirt eine tiefblaue Flüssigkeit. Seide oder Wolle können mit der Lösung blau gefärbt werden. Zusatz von ganz verdünnter Säure verändert weder die Lösung des Farbstoffes, noch die gefärbte Faser; concentrirtere Säure wandelt dagegen die blaue Lösung (und die blaue gefärbte Faser) in braunroth um. Der Farbstoff ist sehr leicht veränderlich, denn schon kurzes Verweilen der Lösungen an der Luft genügen, um gänzliche Zersetzung herbeizuführen; die Lösung wird nach und nach grünblau, schmutziggrün und setzt später dunkle, schwarze Flocken ab. Lässt man eine concentrirte, wässerige Lösung (durch Vertheilung auf grosse Oberfläche) bei gewöhnlicher Temperatur möglichst rasch eindunsten, so hinterbleibt ein Rückstand von prachtvollem Metallglanz; dieser Rückstand giebt mit Wasser eine blaue Lösung, welche wieder die Eigenschaften des Ausgangsmaterials besitzt. Erwärmt man aber die blaue ammoniakalische Lösung auf dem Wasserbad während einiger Zeit, so zersetzt sich der blaue Farbstoff in eine gelbe Substanz, die ebenfalls und zwar schneller durch Erwärmen mit Natronlauge zu erhalten ist.

Wird beim Versetzen der Basis mit Ammoniak die Luft möglichst fern gehalten, so entsteht eine Art Küpe; man erhält eine grünlichgelbe Flüssigkeit, in welcher grauliche Flocken (die Basis) suspendirt sind. Zutritt der Luft bewirkt sofort Blaufärbung und nach kurzer Zeit haben sich die Flocken gelöst.

Bei einem Versuche, Diphenylamin in alkoholischer Lösung zu nitriren, wurde als Hauptprodukt eine Substanz erhalten, welche von Tetra- sowohl, als von Hexa-Nitrodiphenylamin verschieden ist. Die Substanz, deren Zusammensetzung bis jetzt nicht ermittelt werden konnte, schmilzt über  $200^{\circ}$  und ist löslich in Alkohol und Eisessig.

#### Einwirkung von Salpetersäure auf Tetrabromdiphenylamin.

Die Lösung von 1 Theil Tetrabromdiphenylamin (f.  $182^{\circ}$ ) wird zum Kochen erhitzt und in dieselbe nach Entfernung der Flamme tropfenweise 1—2 Theile gewöhnlicher Salpetersäure eingetragen; es entweicht salpetrige Säure und Brom. Beim Erkalten scheiden sich aus der braunen Flüssigkeit Krystalle, ein Gemisch von verschiedenen Substanzen darstellend, aus. Durch Behandeln mit Alkohol, Eisessig und Natronhydratlösung sind die einzelnen Körper theilweise zu trennen. Die Natronlösung färbt sich beim Kochen mit dem Reac-

tionsprodukte roth, vermuthlich hat sich Tetramidodiphenylamin, welches spurweise entstehen konnte, darin gelöst. Extrahirt man die Krystallmasse mit Alkohol oder mit Eisessigsäure, so erhält man Produkte von sehr verschiedenem Schmelzpunkte. Aus diesen konnte durch wiederholtes Umkrystallisiren eine Substanz gewonnen werden, deren Schmelzpunkt ziemlich constant bei 209—210° gefunden ward. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für NC <sub>12</sub> H <sub>6</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> .	Gefunden.
Br	48.38	48.63
N	8.47	8.82.

Es wäre also die Verbindung: Dinitrotribromdiphenylamin von der Formel NC<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Aus Alkohol oder Eisessigsäure löst sich der Körper in schön glänzenden, fimmernden, gelbgefärbten Blättchen oder in Prismen.

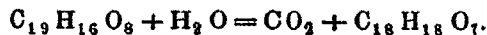
In Aether ist er mit röthlichgelber, in Benzin und Chloroform mit gelber Farbe löslich; von Ligroïn wird er nur spurweise aufgenommen. Auf dem Platinblech vorsichtig erhitzt, schmilzt die Substanz zu einer gelben Flüssigkeit, bei stärkerem Erhitzen tritt lebhaftere Verbrennung, unter Ausstossen von gelben Dämpfen, ein.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium, Polytechnikum.

### 345. O. Hesse: Ueber einige Flechtenstoffe.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Vor längerer Zeit<sup>1)</sup> schied ich aus der Bartflechte (*Usnea barbata* Hoffm.), welche auf Chinarinden gewachsen war, eine gelbe Säure ab, welche ich Carbonusninsäure nannte mit Bezug darauf, dass diese Säure vielleicht unter geeigneten Bedingungen in Kohlensäure und Usninsäure zerfallen möchte:



Inzwischen wurde aber von Paternò<sup>2)</sup> und H. Salkowski<sup>3)</sup> darauf hingewiesen, dass die von mir für die Usninsäure aufgestellte Formel, welche Stenhouse<sup>4)</sup> bestätigte, nicht richtig sein könne, weil die betreffenden Analysen fast durchgehends weniger Wasserstoff ergeben hätten, als diese Formel verlange. Damit würde denn auch die Richtigkeit der obigen Gleichung beziehungsweise die Formel der Carbonusninsäure beanstandet werden.

<sup>1)</sup> Annalen der Chem. u. Pharm. 137, 241.

<sup>2)</sup> Jahresbericht f. Chemie 1875, 612.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VIII, 1459.

<sup>4)</sup> Annalen d. Chem. u. Pharm. 155, 58.

Da nun Paternò meint, die Carbonusninsäure sei nichts weiter, als unreine Usninsäure, so sah ich mich hierdurch veranlasst, die fragliche Säure von neuem darzustellen und zu untersuchen.

Zu dem ersteren Zwecke wurde die mit Kalkhydrat vermischte Bartflechte (von bolivianischen Calisayarinden) in der Kälte mit verdünntem Alkohol ausgezogen, die Flechtensäure aus der Lösung durch Salzsäure präcipitirt und das Filtrat hiervon, nachdem es wieder mit Kalkhydrat basisch gemacht worden war, zur weiteren Extraction derselben Menge Flechte verwendet. So wurden drei Fractionen der Flechtensäure gewonnen, wovon die erste (I) und die nur wenig Material umfassende dritte (II) Partie je für sich durch Auflösen mit Kalk und verdünntem Alkohol und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt und dann analysirt wurde. Aus beiden Partien wurden hierauf die Kaliumsalze dargestellt und da dieselben weder eine Differenz im Aeusseren, noch in der Zusammensetzung ergaben, beide vereinigt und aus schwachem Alkohol umkrystallisirt. Aus dem nun erhaltenen, sehr schön krystallisirtem Salze wurde die Säure wieder dargestellt und ebenfalls analysirt (III).

Die erhaltenen Resultate stelle ich im Folgenden mit den berechneten Werthen der für fragliche Säure in Anwendung gekommenen beziehungsweise in Vorschlag gebrachten Formeln zusammen:

	Carbonusninsäure		Usninsäure		I.	II.	III.
	$C_{19}H_{16}O_8$	$C_{17}H_{14}O_7$	$C_{18}H_{18}O_7$	$C_{18}H_{16}O_7$			
C	61.29	61.81	62.43	62.79	61.69	63.13	61.74
H	4.30	4.24	5.20	4.65	4.53	4.85	4.31

Hieraus ergibt sich zunächst, dass der dritten Fraction eine Substanz anhaftete, welche namhaft reicher an C und H war als die Hauptmasse und welche mittelst der Kaliumverbindung entfernt werden konnte.

Im weiteren wird aber wohl kein Zweifel darüber sein können, dass hier die von mir entdeckte Carbonusninsäure vorliegt. Doch verhehle ich mir nicht, dass derselben wahrscheinlich jetzt eine kleine Menge Usninsäure beigemischt war; wenigstens erklärt sich hieraus das Plus im Kohlenstoffgehalt. Auch der Kaliumgehalt in den betreffenden Verbindungen wurde etwas zu hoch gefunden, jedoch bedeutend niedriger, als die Formel  $C_{17}H_{14}O_7$  verlangen würde. Ich glaube daher, dass die früher von mir für die Carbonusninsäure aufgestellte Formel  $C_{19}H_{16}O_8$  auch fernerhin beizubehalten sein wird.

Von den Salzen der Carbonusninsäure wurde nur das gut krystallisirende Kaliumsalz untersucht. Dasselbe krystallisirt aus starkem (93 pCt.) Alkohol in gelben, platten Prismen, welche an den Enden schief abgestumpft sind, aus verdünntem Weingeist in schönen, blass-

gelben Blättern. Im ersteren Falle enthält es 1 Mol.  $H_2O$ , im letzteren 3  $H_2O$ . Dasselbe

	gab $C_{19}H_{15}O_8Ka + H_2O$ verlangt		gab $C_{19}H_{15}O_8Ka + 3H_2O$ verlangt	
$H_2O$	4.07	4.11	4.20	11.48
Ka	9.46	9.15	8.97	8.17.

Was nun die Usninsäure betrifft, so ist bemerkenswerth, dass früher Stenhouse diese Säure aus der oben genannten Flechte abscheiden konnte und deren Zusammensetzung mit der gebräuchlichen Formel  $C_{18}H_{18}O_7$  übereinstimmend fand. Allein die Thatsache, dass genannte Flechte bald die, bald jene Säure lieferte, macht es auch wahrscheinlich, dass beide Säuren hin und wieder gleichzeitig in dieser (und wahrscheinlich auch in anderen Flechten) vorkommen und dann reine Usninsäure erhalten wird, die entsprechend ihrem Gehalt an Carbonusninsäure, bei der Analyse weniger H ergibt, als die Formel  $C_{18}H_{18}O_7$  verlangt. Die von H. Salkowski für Usninsäure angesprochene Substanz war anscheinend nur Carbonusninsäure. Dieser Chemiker bemerkt auch neuerdings <sup>1)</sup>, dass seine Säure bezüglich der procentischen Zusammensetzung und des Schmelzpunktes vollkommen mit der Carbonusninsäure übereinstimme.

Die Carbonusninsäure wird in der *Usnea barbata* noch von einer geringen Menge einer neuen Säure begleitet, für welche ich den Namen Usnetinsäure in Vorschlag bringe. Diese Substanz bleibt in der alkoholischen Mutterlauge der dritten Fraction (siehe oben) gelöst und kann daraus durch Zusatz von Wasser gefällt werden. Der gesammelte Niederschlag wird dann mit heissem, verdünnten Weingeist extrahirt und diese Lösung bei gelinder Wärme verdunstet, worauf bei geeigneter Concentration die Säure krystallisirt. Dieselbe kann durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünnten Weingeist gereinigt werden.

Die Usnetinsäure löst sich schwer in Chloroform, gar nicht in Petroläther, leicht in Aether, sehr gut in Alkohol, namentlich in kochendem, und krystallisirt aus letzteren in platten, weissen Prismen, die an den Enden rechtwinklig abgestumpft sind. Die alkoholische Lösung reagirt schwach sauer und giebt mit Eisenchlorid blauviolette Färbung.

Die Krystalle sind wasserfrei. Bei  $172^\circ$  (uncorr.) schmilzt die Säure, schäumt bei höherer Temperatur (wohl in Folge Kohlensäureentwicklung) und stößt weisse, stechend riechende Dämpfe aus. Ein Sublimat wird dabei nicht erhalten.

Kalilauge löst diese Säure leicht; nach einiger Zeit färbt sich die anfänglich farblose Lösung violettroth. Ueberschüssige Salzsäure trübt die frisch bereitete Lösung erst milchig; später scheiden sich aus der

<sup>1)</sup> Jahresbericht für Chemie 1875, 610, Anmerkung.

Lösung undeutlich krystallinische, concentrisch gruppirte Massen aus. Die basische Lösung giebt mit geringen Mengen einer Auflösung von unterchlorigaurem Natrium vermischt, keine Färbung. Diese Säure unterscheidet sich hierdurch von einer grösseren Anzahl von Flechtensstoffen, welche durchweg mit dem genannten Reagens eine bluthrothe Färbung geben.

Was die Zusammensetzung unserer Säure betrifft, so entspricht sie der Formel  $C_9H_{10}O_3$  (gef. 65.08 pCt. C und 6.38 pCt. H, ber. 65.06 pCt. C und 6.02 pCt. H). Von dieser Formel sind mehrere Säuren bekannt, aber keine ist mit unserer Säure identisch. Ferner muss darauf hingewiesen werden, dass die von Stenhouse entdeckte und von mir weiter untersuchte Everninsäure wahrscheinlich als Oxyusnetinsäure anzusprechen sein wird.

Ich reihe hieran noch einige Beobachtungen über Cladoninsäure, meine frühere  $\beta$ -Usninsäure, von welcher ebenfalls behauptet wurde, sie sei unreine Usninsäure. Diese Säure, welche mir von meiner früheren Untersuchung noch übrig geblieben war, liess unter dem Mikroskop keine fremde Substanz erkennen. Gleichwohl habe ich sie noch zweimal aus heissem Alkohol umkrystallisirt; allein die jetzt resultirende Substanz zeigte gegen früher keine Verschiedenheit im Verhalten. Der Schmelzpunkt wurde dann zu  $174^\circ$  (uncorr.) gefunden. Deshalb glaube ich, dass die angedeutete Behauptung unbegründet ist.

Ich bin ferner der Meinung, dass die von Paternò und Oglialoro <sup>1)</sup> aus *Leoanora atra* dargestellte gelbe Säure vom Schmelzp.  $175^\circ$  ebenfalls Cladoninsäure ist und halte zudem die Atranorsäure  $C_{19}H_{18}O_8$  dieser Chemiker für Hydrocarbonusninsäure.

#### 346. Friedrich C. G. Müller: Ueber die Temperatur des aus kochenden Salzlösungen und aus kochendem Wasser entwickelten Wasserdampfs.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Schon in einer früheren Mittheilung <sup>2)</sup> suchte ich die Ansicht zu vertreten, dass der aus kochenden Salzlösungen entwickelte Wasserdampf im Augenblicke seiner Entstehung nur  $100^\circ$  warm sei, nachträglich durch Leitung von der Flüssigkeit aus etwas überhitzt werde, niemals aber von vornherein die hohe Temperatur des Bades haben könne. Diese Ansicht wurde direct weder durch Schlüsse noch Experimente begründet. Sie stützte sich vielmehr auf die Gleichheit der

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1100.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, S. 1629.



Erscheinungen, welche eine Salzlösung beim directen Sieden einerseits und beim Einleiten normalen Wasserdampfs andererseits darbietet. In der That ist man, falls die erhitzende Flamme, resp. die Einströmungsöffnung, verdeckt ist, nicht im Stande anzugeben, ob man vor dem einen oder dem anderen Experimente steht. Deshalb hatte ich ein Recht, eine Analogie für beide Erscheinungen anzunehmen, und fand meine Vermuthung durch weitere, nahe gelegte Versuche bestätigt. — Inzwischen habe ich die Frage noch weiter verfolgt und entscheidende Experimente aufzufinden gesucht. Noch im Laufe dieses Jahres hoffe ich meine Untersuchungen über diesen und verwandte Gegenstände abgeschlossen in einer physikalischen Zeitschrift veröffentlichen zu können. Heute sei es mir gestattet, einige Versuche kurz zu beschreiben, um den in diesen Berichten von den HH. Wüllner und Pfandler erhobenen Einwendungen<sup>1)</sup> entgegenzutreten.

Die Thatsache, dass ein trockenes Thermometer über kochenden Salzlösungen die Kochtemperatur bei weitem nicht erreicht, sucht die Ansicht, gegen welche ich aufträte, aus der raschen Abkühlung des Dampfes zu erklären. Es erschien daher von grossem Interesse, nachzusehen, ob ein Strom überhitzten Dampfes sich wirklich so rasch abkühlt, wie man es ihm vorrechnet. Meine zahlreichen Versuche ergaben für Glasröhren von 16 Mm. innerer Weite und eine Geschwindigkeit des Dampfstroms von etwa 0.1 folgendes Resultat. Hat der Dampf eine Temperatur von mindestens 150°, so beschlägt sich die Röhrenwandung nicht dauernd und der Temperaturüberschuss wird, ähnlich wie bei atmosphärischer Luft, etwa auf einer Strecke von 8 Ctm. zur Hälfte ausgeglichen. (Für Wasserdämpfe soll mit dem Wort „Temperaturüberschuss“ die über 100° hinausgehende Temperatur bezeichnet werden.) Hat der Dampf hingegen eine unter 150° liegende Temperatur, so tritt stets ein Wasserniederschlag auf der Röhrenwandung ein; in der beschlagenen Röhrenstrecke findet aber auffallender Weise eine sehr langsame Abkühlung statt, sodass in der Regel erst nach einem Weg von 50 Ctm. der halbe Temperaturüberschuss abgegeben wird. — Stellt man diesem Ergebniss die fast selbstverständliche aber auch experimentell bestätigte Thatsache gegenüber, dass beim Sieden von Lösungen die Gefässwandung bis 2 Ctm. über dem Niveau die hohe Temperatur der Lösung hat, so ist nicht einzusehen, aus welchem Anlass der Dampf in dieser Höhe schon  $\frac{1}{2}$  seines Temperaturüberschusses sollte abgeben können.

Meine Annahme, dass die beim directen Kochen in Salzlösungen entstehenden Dampfblasen sich genau wie von aussen eingeleiteter Wasserdampf verhalten, bestätigt sich am schlagendsten aus der Thatsache, dass über der Lösung in beiden Fällen die nämliche Tempe-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 256 u. 460.

ratur gefunden wird. Bei einer Salpeterlösung z. B. mit dem Siedepunkte  $115^{\circ}$  zeigte das Thermometer 6 Ctm. über dem Niveau beim directen Sieden  $107^{\circ}$ , wurde aber von aussen Dampf eingeleitet, so fand sich an derselben Stelle eine Temperatur von  $107\frac{3}{4}^{\circ}$ . Bei diesen Versuchen, die allesammt zu dem nämlichen Resultat führten, ist erstens zu beobachten, dass die Dampfentwicklung in beiden Fällen möglichst gleich stark ist; zweitens muss der eingeleitete Dampf in kleine Bläschen zertheilt werden, wie sie beim directen Sieden auftreten. Zu letzterem Zwecke wird über die Mündung des Zuleitungsrohrs eine Kautschukkappe geschoben, welche mittelst einer glühenden Nadel mit einer Anzahl feiner Durchbohrungen versehen ist. Die Lösung befand sich bei meinen Versuchen in einem grossen weithalsigen Kolben. Durch den Verschlusskork ging ausser dem Zuleitungsrohr ein 16 Mm. weites, unten verschlossenes Rohr, welches zum Durchlassen des Dampfes nahe am unteren Ende eine grosse seitliche Oeffnung hatte. Dieses Schutzrohr nahm das vorgewärmte und am Stiel mit Fließpapier umwickelte Thermometer auf. Durch Hoch- oder Niedrigstellen des Schutzrohrs trifft auf die unmittelbar über der seitlichen Oeffnung befindliche Thermometerkugel Dampf aus verschiedenen Niveaus. In höheren Niveau's ist die Temperatur des Dampfes etwas niedriger als unten; starkes Sieden einerseits, wie starke Dampfzuströmung andererseits, erhöht die Temperatur der höheren Niveaus; mit der Höhe der Flüssigkeit wächst die Temperatur aller Niveaus.

Ungemein einfach gestalten sich derartige Experimente bei Anwendung einer geräumigen tubulirten Retorte, welche zur Hälfte mit der betreffenden Salzlösung gefüllt ist. Das Zuleitungsrohr geht durch den Tubulus bis auf den Boden der Retorte. Das Thermometer wird ohne weitere Vorkehrungen in den schräg abwärts gerichteten Hals der Retorte gebracht. Die Kugel desselben ist ja nicht nur vor dem Anspritzen, sondern auch vor dem am Stiele condensirter Wasser geschützt; der sich zuerst auf der Kugel bildende Wasserniederschlag ist schon nach  $1\frac{1}{2}$  Minute wieder verschwunden. Bei einer Versuchsweise derart, mit concentrirter Salpeterlösung fand man in einer Entfernung vom Niveau von im Ganzen 8, 15, 22 Ctm. die resp. Temperaturen  $107\frac{1}{2}^{\circ}$ ,  $107^{\circ}$ ,  $105^{\circ}$  beim directen Sieden. Als man Wasserdampf, welcher mit der nämlichen Flamme aus einem Kolben von der Grösse der Retorte entwickelt wurde, einleitete, erhielt man um  $\frac{1}{2}^{\circ}$  höhere Temperaturen. — Ich bemerke noch, dass man das Thermometer so zu halten hat, dass zwischen Stiel und Halswandung an der betreffenden Stelle eine Wasserschicht kommt, weil man sonst wegen des Beschlages die Theilung nicht erkennen kann.

Nach vorstehenden Versuchen war ich davon überzeugt, dass auch dann überhitzter Wasserdampf entweichen musste, wenn durch Einflüsse der Gefässwand reines Wasser einen erhöhten Siedepunkt

zeigt. Diese Vermuthung zeigte sich als durchaus gerechtfertigt. Auch hier führt die Anwendung der Retorte am leichtesten zum Ziel. Das Thermometer wird am besten bis nahe auf  $100^{\circ}$  vorgewärmt. Der auf der Kugel gebildete leichte Wasserbeschlag verschwindet nach wenigen Minuten und darauf steigt das Thermometer über  $100^{\circ}$ . Die Dampftemperatur liegt, ähnlich wie bei Salzlösungen,  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{3}$  so hoch über  $100^{\circ}$  wie die Temperatur der kochenden Flüssigkeit. Selbst als das Wasser nur  $101\frac{1}{2}^{\circ}$  zeigte, war ein kalt eingeführtes Thermometer nach 18 Minuten getrocknet und stieg darauf von  $100^{\circ}$  auf  $100\frac{1}{2}^{\circ}$ . — Bei diesen Versuchen ist es durchaus erforderlich, den nicht mit Wasser gefüllten Theil der Retorte vor jeder directen Erwärmung durch die Flamme zu schützen, widrigenfalls man unter allen Umständen, selbst nahe am freien Ende des Retortenhalses, den Dampf um mehrere Grade überhitzt findet — ebenfalls ein thatsächlicher Beweis, dass der Dampf beim directen Kochen vielmehr Grund hat sich zu erwärmen, als abzukühlen. Ich stelle die Retorte in die nur 5 Cm. grosse kreisförmige Oeffnung eines grossen Blechs, bedecke zudem das Blech dicht mit Thonscherben, welche ich nöthigenfalls noch mit Wasser bespritze.

Die vorstehenden von Jedermann leicht zu wiederholenden Versuche zeigen, dass der seit Rutherford allgemein angenommene Satz, dass aus reinem Wasser unter allen Umständen Dampf von  $100^{\circ}$  entweicht, nicht richtig ist. Interessant ist es, dass wir recht eigentlich dem Zufalle richtige Thermometer verdanken. Hätte man die Bestimmung des Siedepunkts bei schräg nach oben gerichteter Thermometerkugel, etwa mit Hilfe einer Retorte, ausgeführt, so wäre er fast ausnahmslos zu hoch gefunden worden. Schliesslich sei bemerkt, dass der sogenannte Siedepunkt der Thermometer strenggenommen als Condensationspunkt bezeichnet werden müsste, und dass es noch eines experimentellen Beweises bedarf, ob der Siedepunkt mit demselben identisch ist.

Gestützt auf die heute und früher mitgetheilten und auf andere noch zu veröffentlichende Versuche glaube ich erfolgreich den Satz vertreten zu können, dass die in kochenden Salzlösungen aufsteigenden Dampfblasen im Moment ihrer Bildung nur  $100^{\circ}$  warm sind und erst nachträglich durch Leitung je nach der Höhe des Bades mehr oder weniger überhitzt werden, und sich folglich genau so verhalten, wie von aussen eingeleiteter normaler Wasserdampf.

In Bezug auf den gegen vorstehende Ansicht gerichteten Aufsatz des Hrn. Pfaunder bemerke ich, dass die darin enthaltenden theoretischen Entwicklungen fast sämmtlich mit den Thatsachen im Widerspruch stehen und dass die gewagte Annahme von Molekülen mit einer unter  $100^{\circ}$  liegenden Temperatur in einem Strome überhitzten Wasserdampfs gar eine Thatsache erklären soll, welche nicht existirt.

— Der Aufsatz des Hrn. Wüllner ist eigentlich nur historischen Inhalts und entspringt zu meinem Leidwesen einem Missverständniss. Ich habe die Thatsache, dass Salzlösungen vermittelt Wasserdampf über  $100^{\circ}$  erwärmt werden können, durchaus nicht als neue Entdeckung hinstellen wollen, sondern es kam mir nur auf die gefundenen Zahlenwerthe an; und soviel ich in Erfahrung gebracht habe, sind bislang noch keine vergleichenden Bestimmungen in Bezug auf die durch directes Erhitzen und die durch eingeleitete Wasserdämpfe hervorgebrachte Temperatur der nämlichen Lösung veröffentlicht.

Osnabrück, den 10. Juli 1877.

**347. Emil Fischer: Ueber aromatische Hydrazinverbindungen.**

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(VI. Mittheilung.)

(Eingegangen am 12. Juli.)

Die in einer früheren Mittheilung für das Phenylhydrazin aufgestellte Formel  $C_6H_5 \cdots NH \cdots NH_2$  war aus der Analogie mit den secundären Hydrazinen der fetten und aromatischen Reihe als sehr wahrscheinlich hergeleitet, entbehrte jedoch bisher der exacten experimentellen Begründung.

Neuere Versuche über die genetischen Beziehungen des Phenylhydrazins zu dem Aethylphenylhydrazin gestatten die endgültige Entscheidung dieser für die Constitution der zahlreichen Abkömmlinge dieser Basen und insbesondere auch der nahe verwandten Diazokörper fundamentalen Frage. Wie ich früher angegeben<sup>1)</sup>, entsteht durch Einwirkung von Bromäthyl auf Phenylhydrazin neben einem complicirten Gemenge von flüchtigen Basen eine in Wasser leicht lösliche, durch Kali nicht zersetzbare Ammoniumverbindung von der Formel  $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot Br$ . Dieselbe Substanz bildet sich nun auch durch directe Anlagerung von  $C_2H_5 \cdot Br$  an das aus Aethylanilin dargestellte Aethylphenylhydrazin; erhitzt man ein Gemenge gleicher Moleküle dieser Basis und Bromäthyl am Rückflusskühler, so erstarrt die Flüssigkeit allmählig zu einer in Wasser leicht löslichen Krystallmasse; auf Zusatz von concentrirter Natronlauge scheidet die wässrige Lösung neben einer geringen Menge öliger Basen die Ammoniumverbindung in feinen, weissen Nadeln ab; die Analyse, eine genaue Vergleichung mit dem aus Phenylhydrazin dargestellten Präparat und die von Hrn. Arzruni in Strassburg ausgeführte krystallo-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 885.

graphische Untersuchung ergaben die vollständige Identität beider Produkte.

Da nun das Aethylphenylhydrazin, welches aus Aethylanilin durch Einführung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe an Stelle des letzten Ammoniakwasser-

stoffs entsteht, unzweifelhaft die Formel  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{N} \cdots \text{NH}_2$  hat, so

muss in der Ammoniumverbindung derselbe Atomkörper in Verbindung mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  angenommen werden und es folgt daraus weiter für das Phenylhydrazin, wenn man von der willkürlichen Annahme molekularer Umlagerungen absieht, die analoge Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{NH} \cdots \text{NH}_2$ ; bei Einwirkung von Bromäthyl wird zunächst das letzte H-Atom der Imidgruppe durch Aethyl ersetzt und das so entstandene Aethylphenylhydrazin geht durch weitere Anlagerung von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  in das obige Ammoniumbromid über.

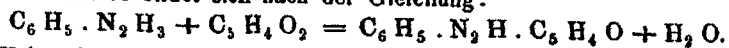
Auf die Bedeutung dieser Schlüsse für die noch immer in Discussion befindliche Constitutionsfrage der Diazokörper werde ich später zurückkommen und gebe hier zunächst die aus der fortgesetzten Untersuchung des Phenylhydrazins hervorgegangenen Resultate.

#### Einwirkung von Furfurol.

Das Phenylhydrazin verbindet sich mit fast allen Aldehyden unter Wasserabspaltung zu indifferenten, gut krystallisirenden Körpern und zwar im Gegensatz zu den gewöhnlichen Aminbasen meist in der Weise, dass auf 1 Mol. Aldehyd nur 1 Mol. Basis in Reaction tritt.

Die betreffenden Verbindungen mit Acet- und Benzaldehyd sind bereits beschrieben; Furfurol reagirt in derselben Weise; es entsteht dabei ein in schwach gelb gefärbten Blättchen krystallisirender Körper von der Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ . (Gef. C 70.78, H 5.83, N 14.96; ber. C 70.97, H 5.38, N 15.05.)

Derselbe bildet sich nach der Gleichung:



Während das Furfurol mit Ammoniak, Anilin und voraussichtlich allen anderen Aminbasen complicirtere Verbindungen liefert, liegt hier der einfachste Fall der Aldehydecondensation vor; es scheint deshalb die weitere Untersuchung dieses Produktes besonders geeignet, neue Gesichtspunkte für die Aufklärung der Constitution des Furfuramids, Furfurins u. s. w. zu gewinnen; ich werde indessen diesen Gegenstand einstweilen nicht weiter verfolgen, da Hr. R. Schiff die Bearbeitung dieser Körpergruppe bereits angekündigt hat.

Die Substanz schmilzt bei  $96^\circ$ , ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in Ligroïn und wird durch Kochen mit Säuren in Furfurol und Hydrazinbase gespalten.

## Phenylhydrazin und Cyangas.

Nach den Untersuchungen von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> über das Cyananilin war die Bildung eines ähnlichen Produktes aus Phenylhydrazin zu erwarten; in der That verbindet sich letzteres ausserordentlich leicht mit Cyangas, das Produkt zeigt indessen in Zusammensetzung und Reactionen manche Verschiedenheiten von dem Cyananilin. Am glatteaten erfolgt die Bildung desselben, wenn man in eine kalt gehaltene Emulsion von 1 Th. Phenylhydrazin und 10 Th. Wasser einen wässigen Strom von Cyangas einleitet; die Basis verwandelt sich bald in eine gelbrothe, krystallinische Masse, welche durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle in schönen, gelbgefärbten Blättchen erhalten wird. Die vollständige Reinigung der Substanz bietet einige Schwierigkeit, da die gelbe Farbe, obschon derselben nicht eigenthümlich, den Krystallen hartnäckig anhaftet; mit nicht unbeträchtlichem Verluste gelang es mir erst durch wiederholtes Auflösen in reinem Aether und vorsichtiges Fällen mit Ligroin, ein nahezu farbloses Präparat zu gewinnen; die Analyse desselben ergab die der Formel  $C_6H_5 \cdot N_2H_3(CN)_2$ , entsprechenden Werthe (gef. C 59.94, H 5.4, N 34.97; ber. C 60.00, H 5.00, N 35.00).

Der Körper entsteht also durch directe Vereinigung von 1 Mol. Dicyan mit 1 Mol. der Base und kann als Dicyanphenylhydrazin bezeichnet werden.

Beim Erhitzen auf  $160^\circ$  fängt er an, sich zu bräunen und schmilzt sich langsam zersetzend zu einer dunkelgefärbten, öligen Flüssigkeit zusammen; es löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser; aus einem Gemisch von Aether und Ligroin wurde es beim langsamen Verdunsten in grossen glänzenden Krystallen mit stark gebogenen Flächen erhalten, welche nach der optischen Untersuchung des Hrn. Arzruni dem monosymmetrischen System angehören.

Salze der Verbindung mit Mineralsäuren habe ich bisher nicht erhalten; dass sie basische Eigenschaften besitzt, wird aber wahrscheinlich durch die Beobachtung, dass sie sich in warmer, verdünnter Salzsäure leicht löst und erst beim Neutralisiren mit Alkalien unverändert wieder abgeschieden wird. Die kalte wässrige Lösung giebt mit Fehling'scher Lösung eine blaugrüne Färbung und einen schmutzig grünen Niederschlag, welcher sich beim Kochen in gelbes Kupferoxydul verwandelt.

Beim längeren Kochen mit rauchender Salzsäure wird sie theilweise, beim Erhitzen mit Wasser auf  $150^\circ$  vollständig zersetzt, wobei

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 66, 129.

ein aus heissem Wasser in feinen Nadeln krystallisirender Körper entsteht, mit dessen Untersuchung ich beschäftigt bin.

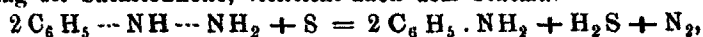
#### Einwirkung von Schwefel auf Phenylhydrazin.

Anilin liefert beim starken Erhitzen mit Schwefel nach den Angaben von Merz und Weith<sup>1)</sup> neben zahlreichen, complicirten, harzigen Produkten Thioanilin. Wesentlich verschieden in Betreff der Endprodukte und weit energischer verläuft dieselbe Reaction beim Phenylhydrazin.

Erhitzt man die Base mit Schwefelblumen, so erfolgt bereits bei 80° eine lebhafte Einwirkung; es entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff und Ammoniak; durch allmählig bis 130° gesteigerte Hitze wird die Reaction mit der vollständigen Zerstörung des Hydrazins in Kurzem zu Ende geführt; als flüchtige Produkte derselben habe ich Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Benzol und Stickstoff nachgewiesen; im Rückstand waren reichliche Mengen von Anilin (aus 20 Gr. Phenylhydrazin wurden 6 Gr. reines Anilin gewonnen) und kleinere Quantitäten von Thiophenol, Benzolsulfid und Benzobisulfid.

Die Einwirkung des Schwefels beschränkt sich demnach bei den Hydrazinen im Wesentlichen auf die stickstoffhaltige Gruppe, wobei jedoch zwei ganz verschiedene Vorgänge zu unterscheiden sind.

Die Bildung des Anilins einerseits erfolgt offenbar durch Sprengung der Stickstoffkette, vielleicht nach dem Schema:



während die Entstehung des Benzols und der verschiedenen Schwefelverbindungen vielmehr an die gewöhnlichen Reactionen der Diazokörper oxydirend erinnert; die Stickstoffgruppe wird unter dem oxydirenden Einflusse des Schwefels entweder vollständig als freier Stickstoff, oder theilweise als Ammoniak eliminirt und es erfolgt dafür der Eintritt von Wasserstoff oder schwefelhaltiger Gruppen in den Benzolkern.

#### Phenylhydrazin und Diazobenzol.

Bringt man salpetersaures oder schwefelsaures Diazobenzol mit salzsaurem oder auch freiem Phenylhydrazin in kalter, wässriger Lösung zusammen, so trübt sich diese sofort durch Ausscheidung von Diazobenzolimid und die saure Lösung enthält eine entsprechende Menge Anilin; ich habe diese Beobachtung schon vor zwei Jahren gemacht, bisher aber nicht veröffentlicht, weil ich immer noch hoffte, durch eine passende Variation der Bedingungen eine dem Diazoamidobenzol entsprechende Hydrazinverbindung zu erhalten; letzteres ist mir nicht gelungen und ich zweifle an der Existenzfähigkeit dieser Körper; inzwischen hat Hr. P. Griess<sup>2)</sup> dieselbe Reaction bei der

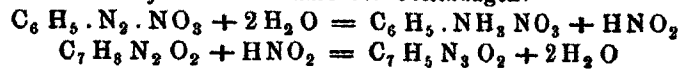
<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 384.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1659.

von ihm dargestellten Hydrodiazobenzoësäure (oder Hydrazinbenzoësäure) ausgeführt und dabei weiter noch die interessante Thatsache festgestellt, dass bei der Einwirkung von Diazobenzolnitrat auf diese Base neben Diazobenzoësäureimid und Anilin auch Diazobenzolimid und Amidobenzoësäure entsteht; er führt die Entstehung aller dieser Substanzen auf die Bildung eines Zwischenprodukts  $C_{13}H_{12}N_4O_2$  zurück, welches nichts anderes sein würde, als die dem Diazoamidobenzol analoge Verbindung der Hydrodiazobenzoësäure.

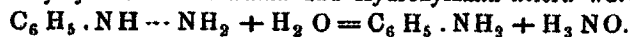
Ich will die Möglichkeit eines derartigen Verlaufs der Reaction nicht in Abrede stellen, möchte jedoch einer anderen Interpretation den Vorzug geben, weil sie den Eintritt der Reaction auch in saurer Lösung besser erklärt und die Bildung der ganz verschiedenen Produkte auf zwei verschiedene Vorgänge zurückführt.

Die Einwirkung der Diazobenzolsalze auf die Hydrazinbase hat einmal die grösste Aehnlichkeit mit der von mir früher beschriebenen Darstellung des Diazobenzolimids aus Phenylhydrazin und salpetriger Säure; man braucht also nur die nicht so unwahrscheinliche Annahme zu machen, dass das Diazobenzol unter diesen Bedingungen durch Wasseraufnahme in seine Generatoren, Anilin und  $HNO_2$  zerfällt, welch' letztere auch in saurer Lösung das Phenylhydrazin in Diazobenzolimid verwandelt, um für die Entstehung des Diazobenzoësäureimids aus der Hydrazinbenzoësäure die Gleichungen:

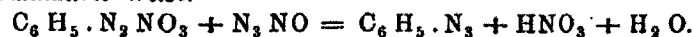


zu erhalten.

Für die gleichzeitige Bildung von Diazobenzolimid und Amidobenzoësäure ist dagegen eine Sprengung der Hydrazingruppe anzunehmen; diese kann ebenfalls durch Wasseraufnahme erfolgen, wobei das Phenylhydrazin z. B. Anilin und Hydroxylamin liefern würde.



Letzteres müsste dann mit Diazobenzol das Imid bilden; dass dem in der That so ist, beweist folgender Versuch. Beim Vermischen kalter wässriger Lösungen von schwefelsaurem Diazobenzol und salzsaurem Hydroxylamin tritt keine Reaction ein; trägt man aber dieses Gemisch, welches einen Ueberschuss des Hydroxylaminsalzes enthalten muss, in eine verdünnte, kalte Lösung von  $Na_2CO_3$  ein, so erfolgt sofort die Ausscheidung von Diazobenzolimid und zwar in nahezu quantitativer Weise.



#### Phenylhydrazin und Jod.

Beim Schütteln einer wässrigen, kalten Emulsion von Phenylhydrazin mit Jod, wird dieses leicht und ohne Gasentwicklung gelöst und es scheidet sich Diazobenzolimid aus; der grösste Theil der Hy-



drazinbase geht hierbei als jodwasserstoffsäures Salz in Lösung; durch abwechselnden, vorsichtigen Zusatz von Kalilauge und Jod kann man jedoch die ganze Menge derselben in Reaction ziehen; als Endprodukte erhielt ich Diazobenzolimid, Anilin und geringe Mengen jodhaltiger, harziger Substanzen.

Der Vorgang erfolgt offenbar nach der empirischen Gleichung  

$$2C_6H_5 \cdot N_2H_3 + 2J_2 = C_6H_5 \cdot N_3 + C_6H_5 \cdot NH_2 + 4HJ$$
 und zeigt, besonders was die Produkte betrifft, grosse Aehnlichkeit mit der vorher beschriebenen Reaction; es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, dass sich aus der Hydrazinbase durch den oxydirenden Einfluss des Jods vorübergehend eine Diazoverbindung bildet, welche weiter in der bekannten Weise auf ein zweites Molekül des Phenylhydrazins reagirt.

#### Umwandlung der Hydrazine in Diazokörper.

Die Rückverwandlung dieser Basen in Diazokörper, welche durch die Entdeckung der primären Hydrazine der Fettreihe ein besonderes Interesse erhielt, scheiterte längere Zeit an der Schwierigkeit, aus denselben die hydrazinsulfonsäuren Salze wieder zu gewinnen; nach vielen vergeblichen Versuchen fand ich schliesslich durch die Mittheilung von E. Baumann<sup>1)</sup> über die Synthese von Aether-Schwefelsäuren aufmerksam gemacht, in dem pyroschwefelsäuren Kali das geeignete Mittel zur Ausführung dieser Reaction. Erhitzt man ein Gemenge von 1 Mol. fein gepulvertem  $K_2S_2O_7$  und 2 Mol. Phenylhydrazin auf  $80^\circ$ , so erstarrt die breiige Masse vollständig und enthält neben schwefelsäurem Kali und schwefelsäurem Phenylhydrazin das phenylhydrazinsulfonsäure Kali.

Um letzteres zu isoliren, löst man die Schmelze in heissem Wasser und entfernt den grössten Theil der Schwefelsäure durch Bariumcarbonat; aus der heiss filtrirten Lösung fällt auf Zusatz von conc. Kalilauge die Hauptmenge des sulfonsäuren Salzes krystallinisch aus; einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser genügt, um dasselbe rein zu erhalten. Analyse, Krystallform und alle Reactionen stimmten mit dem aus Diazobenzol erhaltenen Produkte überein.

Dieses Salz lässt sich nun, wie ich früher bereits kurz angegeben,<sup>2)</sup> durch Oxydation mit der grössten Leichtigkeit in das gelbe diazofulfonsäure Kali überführen.

Versetzt man die heisse, wässrige Lösung mit einem Ueberschuss von HgO oder  $K_2Cr_2O_7$ , so ist die Umwandlung eine vollständige und das gelbgefärbte Filtrat liefert beim Erkalten oder noch besser

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1715.

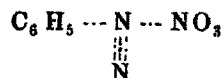
<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 590. In Folge eines Versehens wurde dort chromsaures Kali in alkalischer, statt in saurer Lösung als Oxydationsmittel angegeben.

auf Zusatz von conc. Kalilauge eine reichliche Krystallisation des diazosulfonsauren Kalis; dieses Salz gehört aber unzweifelhaft noch zur Klasse der Diazokörper, wenn es sich auch von den meisten derselben durch Beständigkeit und in Folge dessen geringerer Reactionsfähigkeit unterscheidet.

Der glatte Verlauf dieser beiden Reactionen macht es sehr wahrscheinlich, dass ihre Verwerthung in der Fettreihe zur Gewinnung der so lange vergeblich gesuchten Diazokörper aus dem Aethylhydrazin und seinen Homologen auf nicht zu grosse Schwierigkeiten stossen wird und ich habe zu diesem Zwecke die ausführliche Untersuchung dieser Basen bereits begonnen.

Ferner werden dadurch die Beziehungen der Hydrazine zu den Diazokörpern in einer Weise vervollständigt, dass es hier am Platze erscheint, die Consequenzen hervorzuheben, welche sich daraus für die Structur-Formel der letzteren ergeben.

Neben der älteren Kekulé'schen Anschauung über die Constitution dieser Verbindungen hat sich bisher die von Strecker bei Entdeckung der hydrazinsulfonsauren Salze für das Diazobenzolnitrat aufgestellte Formel



allgemeiner behauptet; dieselbe wurde von verschiedenen Chemikern, Erlenmeyer und Blomstrand u. A., zu besonderer Berücksichtigung empfohlen und findet sich in mehreren neuen Lehrbüchern als gleichberechtigt angeführt. Es lässt sich nun allerdings nicht leugnen, dass diese Formel, seitdem man gewohnt ist, mit fünfwerthigem Stickstoff zu rechnen und die Salze der Aminbasen als Derivate desselben zu betrachten, für die Entstehung des Diazobenzols aus Anilinsalzen schematisch eine einfachere Erklärung giebt; dagegen stand sie von jeher mit dem allerdings nur in vereinzelten Fällen beobachteten Uebergang von Diazokörpern in Azoverbindungen, in welchen allgemein die Gruppe  $\text{---N}=\text{N---}$  angenommen wird, mehr oder weniger im Widerspruch. In neuerer Zeit ist aber gerade diese Reaction durch die Entdeckung der gemischten Azokörper<sup>1)</sup> und durch die von Hrn. Griess<sup>2)</sup> vor Kurzem beschriebene glatte Bildung von Azoverbindung aus Diazobenzol und tertiären, aromatischen Basen sehr verallgemeinert und damit die Wahrscheinlichkeit der Kekulé'schen Formel erhöht worden.

Sollte man jedoch diesen einzelnen Grund, zumal da die Umwandlung des Diazobenzols in Azobenzol in einfacher Weise bisher nicht gelungen, für die Bevorzugung jener Anschauung nicht genügend

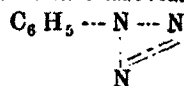
<sup>1)</sup> V. Meyer u. G. Ambühl. Diese Berichte VIII, 751.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 525.

halten, so müssen diese Bedenken schwinden Angesichts der Resultate, welche die Untersuchung der aromatischen Hydrazine ergeben hat.

Für das Phenylhydrazin habe ich die Formel  $C_6H_5 \cdot NH \cdots NH_2$  aus einer Reihe von Thatsachen entwickelt, die keiner weiteren Erörterung bedürfen. Ein Körper von dieser Constitution ist nun durch vier glatte Uebergänge mit dem Diazobenzol verknüpft.

- 1) Die Ueberführung des Diazobenzols durch das diazo- und hydrazinsulfonsaure Kali in Phenylhydrazin.
- 2) Die Umwandlung dieser Base in das hydrazin- und diazo-sulfonsaure Kali.
- 3) Die Bildung des Hydrazins durch Reduction von Diazoamidobenzol.
- 4) Die Ueberführung von Diazobenzol einerseits und Phenylhydrazin andererseits in Diazobenzolimid



Für alle diese Reactionen würde die Strecker'sche Formel molekulare Umlagerungen und zwar die Umwandlung von fünfwerthigem Stickstoff in dreierthigen durch Wasserstoff-Zufuhr und von dreierthigen in fünfwerthigen durch Wasserstoffentziehung verlangen, eine Annahme welche jeder Wahrscheinlichkeit entbehrt.

### 348. C. Reischauer: Mittheilungen.

(Aus dem Nachlasse; eingesandt von Hrn. Griessmayer am 4. Juli.)

#### I. Ueber Mycodermabildung.

##### A. Einfluss des Mycodermas auf die Acidität.

Am 26. August 1874 wurden je 5 Proben Spaten- und Zacherl-Bier — immer 100 Cc. — in flachen Gefässen exponirt und alle 2 Tage die Acidität bestimmt:

Zeit.	Spaten.	Zacherl.	
26. Aug.	2.0	1.7 Cc.	Normalnatronlauge
28. -	2.5	2.0	-
30. -	5.0	3.0	-
1. Sept.	2.5	1.0	-
3. Sept.	0	0 <sup>1)</sup>	-

Also wird bei zunehmender Mycodermabildung zwar bis zu einem Grade (ca. 100 pCt.) mehr Säure gebildet; von hier aber nimmt die Acidität ab und schliesslich wird alle Säure vom Mycoderma verzehrt, bezw. verbrannt.

<sup>1)</sup> Diese Probe wurde sammt der Mycodermadecke destillirt und lieferte 50 Cc. Destillat vom spec. Gew. 0.99952; es war daher fast aller Alkohol verschwunden

## B. Einfluss auf den Extractgehalt.

100 Cc. Zacherl-Bier wurden mit Mycoderma geimpft und als die Decke in rechtem Flor war, wieder auf das ursprüngliche Gewicht 101.91 Gr. verdünnt und filtrirt. Es wogen nur 50 Cc. 51.139 Gr. = spec. Gew. 1.02278. Bingedampft und wieder auf 50 Cc. verdünnt wogen diese 51.143 Gr. = spec. Gewicht 1.02286. Der Weingeist war also auch hier bereits zerstört.

## C. Stickstoffbestimmung im Mycoderma, und Einfluss der Mycoderma-Bildung auf den Proteingehalt des Bieres.

Substanz bei 100° getrocknet . . .	1.767 Cc.
Normalschwefelsäure . . . . .	20 Cc.
Normalkalilauge zurück . . . . .	14 -
Also Ammon neutralisirt . . . . .	6 -
Stickstoff in 100 Gr. Mycoderma	4.75 pCt.
= Proteingehalt des Mycoderma	29.7 -

100 Cc. Zacherl-Bier mitsammt dem Mycoderma im vollsten Flor bei 100° getrocknet:

Normalschwefelsäure . . . . .	20 Cc.
Normalkali zurück . . . . .	16.8 Cc.
Ammon . . . . .	3.2 Cc.
Oder Proteinprocent . . . . .	0.27 Cc.
Im ursprünglichen Bier . . . . .	0.3 Cc.

In einer Parallelprobe wurde die Menge des florirenden Mycodermas bestimmt.

Es lieferten 100 Cc. Bier 101.91 Gr. Mycoderma; bei 100° getrocknet 0.512 Gr., diese enthalten an Protein 0.152 Gr., während in 100 Cc. Bier sich finden 0.232 Gr. Protein.

Von 100 Gewichtstheilen Protein des Bieres sind also in das Mycoderma übergegangen: 65.5 pCt.

## D. Asche dieses Mycoderma.

Das bei 100° getrocknete Mycoderma wurde eingeäschert.

Asche des Mycoderma . . . . .	0.051 Gr.
Asche von 100 Cc. Bier . . . . .	0.226 Gr.

Von 100 Gewichtstheilen Asche des Bieres gingen also in die Mycodermaschicht über: 22.6 pCt.

## E. Zuckereonsum bei der Mycoderma-Bildung.

In einer Parallelprobe in hellem Flor wurde wieder auf 101.91 Gr. verdünnt, um Alkohol und Wasser zu ersetzen, die durch Verdunstung verloren waren, dann filtrirt und auf das Fünffache verdünnt. Es kommen also nun auf 100 Gewichtstheile Bier, da in  $\frac{29}{5} = 5.8$  Cc. der Flüssigkeit 0.05 Gr. Glucose<sup>1)</sup> enthalten sind.

<sup>1)</sup> Reischauer konnte sich nicht entschliessen nach „Maltose“ zu rechnen.

Mischung von Flüssigkeit und Mycoderma . 101.91 Gr.  
 Mycoderma ab . . . . . 0.512 Gr.  
 Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1.0228 . . 101.398 Gr.  
 oder 99.1 Cc.

Mit einem Zuckergehalte von  $\frac{99.1 \times 0.05}{5.8}$  . 0.85 Gr.,

welche noch herrühren von 100 Cc. Bier . 101.91 Gr.  
 d. h. 100 Gewichtstheile Bier haben jetzt noch 0.83 Gr. Zucker,  
 während sie im frischen Zustande führen . 1.02 Gr. -  
 Also verschwanden . . . . . 0.19 Gr. -

Der Consum an Zucker ist also bei der Mycodermbildung ein geringer, etwa  $\frac{1}{4}$ .

F. Mycodermbildung bei gesteigerter Alkalinität und Acidität.

Je 100 Cc. filtrirten Spaten-Biers wurden mit 0, 1, 2, 3, 4 Cc Normal Schwefelsäure oder Normalnatronlauge versetzt und am 11. Sept. 1874 exponirt:

	0	1	2	3	4
SO <sub>3</sub>	o	o	o	o	o
NaO	o	o	o	o	o
	0	1	2	3	4

13. Sept. SO<sub>3</sub> 0 bereits stark gesprenkelt,  
 NaO 0 ganz geringelte Sprenkeln,  
 NaO 0 an der Oberfläche weissen, streifigen Niederschlag abgeschieden.

16. Sept. SO<sub>3</sub> 0 Mycoderma in gelben Flor,  
 - 1 dünne Decke, ganz überzogen,  
 - 2 5 Tafeln,  
 - 3 } intakt,  
 - 4 }  
 NaO 0 dicht geschlossene Decke, die sich zu runzeln beginnt,  
 - 1 dicht geschlossene, platte Decke,  
 - 2 feine, geschlossene Decke,  
 - 3 } weniger Gasblasen.  
 - 4 } mehr

18. Sept. SO<sub>3</sub>  $\frac{3}{4}$  } intakt,  
 - 2 Mycoderma in mittlerer Entwicklung,  
 NaO 2 schlechte Mycoderma-Decke,  
 - 3 Decke mit viel Blasen,  
 - 4 Decke mit noch mehr Blasen.

G. Mycodermbildung bei Anwesenheit von Borsäure.

100 Cc. filtrirten Spaten-Bieres mit je 0, 1, 2, 3, 4 Cc. kalt gesättigter Borsäurelösung versetzt und exponirt am 10. Sept. 1874.

13. Sept. 0 mit einzelnen Inseln bedeckt, die etwa in Summa  $\frac{1}{3}$  der Oberfläche einnehmen.
16. Sept. 0 Runzlige Decke in mittlerem Stadium,  
 1 schwache, dünne Decke mit einzelnen weissen Schimmelblättern,  
 2 ) ohne Mycoderma-Decke, aber mit Schimmelblättern, die sich vermehren und ein grünes  
 3 ) Centrum haben, mit steigendem Borsäuregehalt  
 4 ) nimmt deren Frequenz ab.  
 5 )
18. Sept. 0 } Mycoderma im Flor,  
 1 )  
 2 )  
 3 ) Schimmel wuchert, Schimmelgeruch,  
 4 )  
 5 Schimmel geringer, mehr olivengrün.

## II. Analyse interessanter Biere.

Es kamen hier zur Untersuchung: 1) Salvator von 1874, 2) Salvator von 1875, 3) Salvator von 1876, 4) Schenkbiere von Zacherl [Salvatorbrauerei] 5) Lambic von der brasserie d'Emile Becquet au comte d'Egmont, Bruxelles 1869, 6) Bier von Bufe aus Helgoland. Die Alkohol- und Extractbestimmung sind nach der ärometrischen Analyse von Metz durchgeführt.

	Salvator 1874	Salvator 1875	Salvator 1876	Zacherl Schenk- bier	Lambic	Helgoland
Spec. Gew. des Bieres	1.0267	1.028	1.0343	1.0191	1.0012	1.0136
Spec. G. d. Bier-Extract.	1.0346	1.0366	1.0422	—	1.0118	1.0196
Extract . . . . .	8.58	9.078	10.43	6.3	2.95	4.9
Alkohol . . . . .	4.22	4.64	4.19	3.4	6.14	3.29
Zucker <sup>1)</sup> . . . . .	1.53	1.47	2.24	1.02	0.42	0.67
Dextrin <sup>2)</sup> . . . . .	—	5.4	—	—	—	—
Proteine des Bieres .	—	0.4	0.29	0.3	0.426	—
Proteine des Extractes	—	4.4	2.78	—	14.44	—
Viscosität . . . . .	—	7'2"	10'1"	—	6'41"	7'4"
Stammwürze . . . . .	16.71	17.8	18.46	—	—	11.34
Asche . . . . .	—	0.263	0.32	—	0.31	0.35
Acidität . . . . .	—	3	—	—	12.4	—

<sup>1)</sup> Zucker immer als Glucose berechnet.

<sup>2)</sup> Diese Bestimmung ist nur dann richtig, wenn im Salvator lauter Glucose vorhanden ist — freilich ist schon in der Stammwürze mehr Glucose als Maltose. Man vergleiche hierzu meine Abhandlung: „Die Maltose und ihre Vergärung im Bayr. Bierbrauer XI, No. 11, S. 147 u. f. V. G.

Bei näherer Betrachtung der Analysen des Salvators durch Reischauer ergibt sich von selbst, dass zwar von Jahr zu Jahr die Concentration der Salvator-Würze steigt, der Stickstoffgehalt derselben aber in demselben Maasse abnimmt; ja er ist sogar geringer, als in dem Schenk Bier derselben Brauerei. Es ist demnach klar, dass die betreffenden Würzebestandtheile noch von einer ganz anderen Quelle herkommen als vom Malze.

Man kann diesen Satz auch so fassen:

„Der Proteingehalt des Salvators steht im umgekehrten Verhältnisse zu dessen Gehalt an Kohlehydraten aus der Familie der Pomaceen oder Drupaceen.“

### III. Analyse eines lichtbraunen Farbmälzes.

Trockensubstanz . . . . .	94.5 pCt.
Extract aus der lufttrocknen Substanz . . .	37.36 -
- - - bei 110° getrockneten Substanz	39.53 -
Proteingehalt im Extracte . . . . .	2.69 -
- - - in der Malztrockensubstanz . . .	10.63 -
Asche aus dem Extracte . . . . .	2.2 -
- - - der Malztrockensubstanz . . . . .	0.08 -
Viscosimetrie der 8 pCt. Würze bei 14° R. =	15'37" = 378
Wasser bei 14° R. . . . .	= 4'8" = 100.

### IV. Die schwedischen Zündhölzchen von Butz in Augsburg.

Chlorsaures Kalium . . . . .	59.3
Chromsaures Barium . . . . .	21.6
Schwefel . . . . .	2.3
In Salzsäure unlösliche Mineralsubstanz	4.0
Klebstoff u. s. w. . . . .	12.8
	<u>100</u>

### V. Diamantfarbe.

Kieselsäure . . . . .	18.7
Titansäure . . . . .	26.8
Eisenoxydul . . . . .	35.1
Zinkoxyd . . . . .	7.2
Kalk . . . . .	5.5
Magnesia . . . . .	1.9
Bleioxyd . . . . .	4.3
	<u>99.5.</u>

349. Julius Thomsen: Die Zusammensetzung des krystallisirten, wasserhaltigen Jodbariums.

(Eingegangen am 2. Juli.)

Ueber die Zusammensetzung des krystallisirten, wasserhaltigen Jodbariums liegen verschiedene, sehr abweichende Angaben vor, indem H. Croft<sup>1)</sup> dem Salze 7 Moleküle Wasser giebt, während G. Werther<sup>2)</sup> nur 2 Moleküle gefunden hat.

Croft hat das Salz durch Digestion von Barytwasser mit Jod, Trennung des jodsauren Baryts durch Filtration, Concentration und Krystallisation des Filtrats dargestellt. Nach diesem Verfasser bildet das Salz ziemlich grosse, gelbliche Prismen, die in feuchter Luft zerfliessen, in trockener verwittern, beim Erwärmen in ihrem Krystallwasser schmelzen und bei höherer Temperatur Jod verlieren. Es zeigte 26.2 pCt. Barium und 25.6 pCt. Wasser.

Dagegen beschreibt Werther das Salz als aus kleinen Krystallnadeln bestehend; doch gelang es ihm, durch Zersetzung des unterschwefligsauren Baryts mit Jod, aus der vom tetrathionsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit ziemlich grosse, sehr wohl der Form nach erkennbare Krystalle von Jodbarium zu erhalten. Sie waren denen des Brombariums zum Verwechseln ähnlich, färbten sich aber an der Luft augenblicklich rothbraun. Ihm gab die Analyse 31.9 pCt. Barium und 8.8 pCt. Wasser, und der Verfasser fügt ausdrücklich hinzu, dass er Krystalle von dem Wassergehalt, wie ihn Croft erhalten hatte, nicht gewinnen konnte.

Es ist wohl zweifellos, dass die beiden Forscher nicht dasselbe Salz untersucht haben.

Als ich bei meiner theoretischen Untersuchung über die Salze der alkalischen Erdmetalle von Jodbarium Gebrauch machte, stellte ich eine grössere Quantität desselben durch Lösen von kohlenisaurem Baryt in reiner, farbloser Jodwasserstoffsäure dar. Nach Concentration der Flüssigkeit, bis diese oberflächlich zu krystallisiren begann, wurde dieselbe in trockener Luft (über gebranntem Kalk) der Krystallisation überlassen. Die Krystallisation verlief ganz regelmässig und es bildeten sich im Laufe einiger Stunden zolllange, fast ungefärbte, stark gestreifte Prismen in reichlicher Menge. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge gab beim Verdampfen im Trocknenkasten fortwährend dieselben Krystalle, bis der Rest ganz erstarrte. In der kohlenisaurefreien Luft des Trocknenkastens änderten die Krystalle sich nicht, es fand keine Färbung statt. Das Salz hatte ganz die von Croft beschriebenen Eigenschaften, es zerfliesst in freier Luft,

<sup>1)</sup> Journal f. practische Chemie 68, 402 (nach Chim. Gaz. No. 328, p. 121.)

<sup>2)</sup> Journal f. practische Chemie 91, 831.



verwittert in trockener Luft. Sobald das Salz so weit getrocknet war, dass es zu Pulver zerrieben werden konnte, wurde es der Analyse unterworfen. Das gepulverte Salz war ganz ungefärbt und hielt sich unverändert in einem verschlossenen Glase.

Die Zusammensetzung wurde in der Art ermittelt, dass ein Theil, in Wasser gelöst, mit Silberlösung niedergeschlagen und das Gewicht des Jodsilbers bestimmt wurde. Ein anderer Theil wurde in einem verdeckten Platintiegel stark getrocknet, um annähernd das Gewicht des Wassers zu bestimmen; dann mit Schwefelsäure zersetzt und das Bariumsulfat gewogen. 2.460 Gr. Salz verloren beim Trocknen 0.620 Gr. und gaben 1.102 Gr. Bariumsulfat; 2.923 Gr. Salz gaben 1.310 Gr. Bariumsulfat; 3.029 Gr. Salz gaben 2.733 Gr. Jodsilber. Diese drei Analysen gaben als Molekulargewicht des Salzes 520.1, 519.9 und 520.9, während der Formel  $\text{Ba J}_2 + 7 \text{H}_2 \text{O}$  das Molekulargewicht 517 entspricht. Auf 100 Gr. Salz berechnet, erhielt man

	$\text{Ba J}_2 + 7 \text{H}_2 \text{O}$	I.	II.	III.
$\text{Ba SO}_4$	45.06	44.80	44.75	—
$\text{Ag}_2 \text{J}_2$	90.91	—	—	90.23
$7 \text{H}_2 \text{O}$	24.37	25.20	—	—

Das Salz enthielt demnach etwa 0.6 pCt. Wasser mehr als der Formel  $\text{Ba J}_2 + 7 \text{H}_2 \text{O}$  entspricht. Es wurde zur Bestimmung der Lösungswärme desselben in Wasser gelöst, und die entstandene Lösung alsdann durch Concentration zur Krystallisation gebracht. Diese mehrmals wiederholte Umkrystallisation gab stets dasselbe Salz mit 7 Mol. Wasser.

Um möglicherweise ein Salz mit geringerem Wassergehalt zu erreichen, änderte ich die Umstände der Krystallisation, indem ich theils Jodwasserstoffsäure im Ueberschuss hinzusetzte, theils die Krystallisation rasch oder langsam vollzog. Es resultirte aber stets dasselbe Salz mit 7 Mol. Wasser, ein Salz mit geringerem Wassergehalt konnte nicht erreicht werden. Da Hr. Werther im Gegentheil nur ein Salz mit 2 Mol. Wasser, nicht aber das Salz mit 7 Mol. Wasser hat darstellen können, obgleich dieses als das normale Salz sich herausstellt, muss wahrscheinlich eine Verwechslung eingetreten sein. Auch ist es auffallend, dass das von Hrn. Werther dargestellte Salz sich augenblicklich braun färbte, während das Salz mit 7 Mol. seine Farbe in trockener, kohlensaurer Luft nicht ändert.

Da die übrigen Haloidverbindungen der alkalischen Erdmetalle 2 oder 6 Mol. Wasser enthalten, ist der gefundene Gehalt von 7 Mol. im Jodbarium etwas befremdend, man hätte 6 oder 8 erwarten können. Ich habe deshalb die Feststellung des Wassergehalts durch die calorimetrische Methode in unzweideutiger Art ausgeführt.

Wenn ein wasserhaltiges Salz verwittort, ändert sich die Lösungswärme sehr bedeutend; dagegen giebt ein Salz, welches etwas feucht

ist, d. h. etwas mehr Wasser enthält, als der Formel entspricht, eine nur in geringem Grade abweichende Lösungswärme. Ich liess deshalb das Salz in trockener Luft verwittern; zwei Produkte zeigten dann einen Wassergehalt von 6.08 und 5.87 Mol. Wasser; ferner trennte ich frisch erhaltene Krystalle von der Mutterlauge durch Abtropfen derselben und Pressen zwischen Filtrirpapier; diese Krystalle waren demnach schwach feucht und enthielten 7.56 Mol. Wasser. Die Lösungswärme aller drei Proben wurde dann gemessen und mit derjenigen des oben untersuchten Salzes verglichen. Die Lösungswärme war für Salz mit

7.56 Mol.	7.18 Mol.	6.08 Mol.	5.87 Mol. Wasser.
— 7040 C.	— 6850 C.	— 5570 C.	— 5180 C.

Während das normale Salz eine Lösungswärme von — 6850 C. besitzt, wird diese für das verwitterte Salz nur 1280—1670 c negativ, während das feuchte Salz eine nur um  $2\frac{1}{2}$  pCt. stärker negative Lösungswärme als das trockene zeigte. Es ist demnach zweifellos, dass das Jodbarium unter normalen Umständen als  $Ba J_2 + 7 H_2 O$  herauskrystallisirt, und dass die Existenz eines krystallisirten Salzes mit geringerem Wassergehalt als problematisch zu betrachten ist.

Kopenhagen, Univ.-Laborat., Juni 1877.

### 350. Karl Heumann: Einwirkung der Haloidalkalien auf Silber-Ultramarin.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Die mir soeben zugegangene Mittheilung des Hr. Jul. Philipp über „die Einwirkung der Metallsalze auf Ultramarin“ im letzten Heft der „Berichte“, nöthigt mich zu der Bemerkung, dass ich schon seit einiger Zeit unter Anderem mit dem Studium gerade derjenigen Reactionen beschäftigt bin, welche das von mir aufgefundene, rein gelbe Silber-Ultramarin gegen Chlor- Brom- und Jodalkalien zeigt. Specielle Veranlassung zu diesen Versuchen war die bestimmte Erwartung, dass es durch eine theilweise Umsetzung gelingen möchte, die der reinen Ultramarinverbindung wahrscheinlich anhaftenden fremden Stoffe (welche durchaus nicht nur Silbersilicat sein dürften, wie Hr. Philipp annimmt) abzuscheiden, resp. sie auf analytischem Wege von der Gesamtzusammensetzung in Abzug bringen zu können.

Ich benutzte das in früher angegebener Weise gereinigte Silber-Ultramarin, welches mit dem von Hrn. Philipp erwähnten schmutzig gelbgrünen Rohprodukt nicht verwechselt werden darf. Um mir das Recht zu wahren, die von mir eingeschlagene Richtung bezüglich der Reactionen des Silber-Ultramarins mit Ruhe verfolgen zu können, sehe ich mich veranlasst, obwohl sonst kein Freund derartiger Notizen,

jetzt schon mitzuthellen, dass es mir gelungen ist durch jene Reactionen auf trockenem wie auf nassem Weg Ultramarine darzustellen, welche Kalium, Natrium, Lithium etc. an Stelle des Silbers enthalten und eine blaue oder grüne Farbe besitzen.

Die Wirkung der Chloralkalien ist eine verschiedene, je nachdem das Kochen des Silber-Ultramarins mit ihren Lösungen in offenen oder geschlossenen Gefässen ausgeführt wird, oder wenn man die Umsetzung auf trockenem Weg, durch Schmelzen, bewerkstelligt. In allen Fällen tritt Silber aus. Brom- und Jodalkalien reagiren leichter wie die Chloride und liefern Produkte von reinerer Farbe. Beim Kochen in offenen Gefässen hinterbleibt bei Anwendung von NaCl oder KCl zunächst Chlorsilber und anscheinend unverändertes Silber-Ultramarin; beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren oder beim Schmelzen mit trocknen Haloidalkalien entstehen sofort grüne oder blaue Substitutionsprodukte, Chlorlithiumlösung wirkt sogar schon in der Kälte auf solche Weise.

Den Verlauf aller dieser Reactionen verfolge ich auch weiterhin Schritt für Schritt durch die Analyse.

Darmstadt, 11. Juli 1877.

Laboratorium des Polytechnikums.

### 351. Peter Claesson: Ueber die Einwirkung von Rhodankalium auf Verbindungen der Monochloressigsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. März 1876 vom Verfasser.)

(Eingegangen am 13. Juli 1877.)

#### I. Ueber Rhodanessigsäure.

Heintz<sup>1)</sup> hat durch Einwirkung von Rhodankalium auf Chlor-essigäther einen Körper bekommen, den er Sulfocyanessigäther nannte. Aus diesem Aether konnte er jedoch durch Einwirkung der Alkalien keine Salze der Sulfocyanessigsäure erhalten. Er fand aber, dass Säuren, namentlich Salzsäure, den Aether leicht lösten. Hierdurch erhielt er eine gut krystallisirte Säure, welche er den Analysen zufolge als Sulfocyanessigsäure ansah. In der Mutterlauge waren noch zwei andere Säuren. Zugleich zeigte er, dass bei Destillation der Sulfocyanessigäther in der Retorte ein Körper mit derselben Zusammensetzung wie diese zurückbleibt, der aber fest war. Er nannte diesen Körper Pseudosulfocyanessigäther.

Wie ich im Folgenden zeigen will, ist Heintz's Sulfocyanessigsäure identisch mit Volhard's<sup>2)</sup> Senfölessigsäure, und sein Pseudosulfocyanessigäther eine polymere Form des Sulfocyanessigäthers.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 186, 22.

<sup>2)</sup> Journ. f. pract. Chemie 1874, 6.

Es kam mir unwahrscheinlich vor, dass Salzsäure, wie Heintz annimmt, in folgender Weise einwirken sollte:



Viele Umstände, namentlich dass ich fand, dass die entstandene Säure einer isomeren Form angehörte, und dass bei der Reaction viele Nebenprodukte sich bildeten, dass ich das Auftreten von Chloräthyl nicht zeigen konnte, berechtigten mich zu der Annahme, dass die Einwirkung von Salzsäure in ganz anderer Weise, als wie Heintz annimmt, vor sich geht.

Bei Wiederholung des Heintz'schen Versuches fand ich, dass Wasser eine nothwendige Bedingung war für die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf den Aether. Ich folgerte hieraus, dass der eigentliche Verlauf der Reaction in Aufnahme von Wasser liegt und dass die Senfölessigsäure nur ein secundäres Produkt ist. Meine späteren Untersuchungen haben auch dieses bestätigt.

Die wahre Sulfoeyanessigsäure und ihre Salze stellte ich in folgender Weise her. Krystallisirte Monochloressigsäure wurde in ihrem gleichen Gewicht Wasser gelöst, mit festem Natriumbicarbonat neutralisirt und die berechnete Menge krystallisirtes Rhodankalium zugesetzt. Die Reaction tritt sogleich ein, was man daran sieht, dass die Temperaturerniedrigung beim Auflösen von Rhodankalium nur ein paar Grade ausmacht. Nach Verlauf einiger Zeit erstarrt die ganze Lösung zu einer beinahe festen Masse von den ausgeschiedenen Kali- und Natronsalzen der Rhodanessigsäure zugleich mit Natrium- und Kaliumchlorid. Nachdem die auskrystallisirte Masse von Mutterlauge wohl befreit war, wurden die rhodanessigsäuren Salze mit siedendem Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung krystallisirten sie beinahe vollständig aus. In dieser Weise wurden etwa 60 pCt. der berechneten Menge erhalten. Die Mutterlauge wird beim Abdampfen erst roth und zuletzt schwarz und undurchsichtig. Zugleich entwickelt sich ein blausäureähnlicher Geruch und Blasen von Kohlensäure steigen auf. Die Färbung rührt von kleinen Mengen einer Säure her, deren Salze schwarz und undurchsichtig sind. Die unkrystallisirbare Mutterlauge enthält noch als Hauptgemenge rhodanessigsäure Salze, zugleich aber kleine Mengen von Thioglycolsäure und der im folgenden Aufsatz erwähnten Carbaminthioglycolsäure, deren Alkalisalze unkrystallisirbar sind. Da diese Säuren bei der Einwirkung von Basen und Säuren auf die rhodanessigsäuren Salze entstehen, ist ihr Auftreten in der Mutterlauge leicht zu erklären. Glycolsäure, Thioglycolsäure, Bernsteinsäure und isomere oder polymere Formen von Rhodanessigsäure wurden vergebens gesucht. Ich folgere daraus, dass keine anderen primären Produkte als Rhodanessigsäure bei dieser Reaction gebildet wurden.

Die Einwirkung von Rhodankalium auf die Aetherarten der Rhodanessigsäure ist ganz dieselbe wie die nun erwähnte. Wird Chlor-essigäther zu einer siedenden alkoholischen Lösung von Rhodankalium gesetzt, so wird sogleich Chlorkalium gefällt unter Bildung von Aether der Rhodanessigsäure.

Die freie Rhodanessigsäure nimmt äusserst leicht Wasser auf und geht in die Carbaminthioglycolsäure über. Sie kann darum nicht in gewöhnlicher Weise aus ihren Salzen hergestellt werden. In folgender Weise aber gelangt man leicht zum Ziel. Die abgekühlte Lösung des Natriumsalzes wird mit verdünnter Schwefelsäure in Ueberschuss versetzt und unmittelbar danach mit Aether extrahirt. Der Aether nimmt dabei die Säure auf. Nachdem die ätherische Lösung mit Chlorcalcium wasserfrei gemacht ist, wird der Aether über Schwefelsäure verdunstet. Hierbei krystallisirt etwas von der Carbaminthioglycolsäure aus. Da diese Säure in Aether beinahe unlöslich ist, wird sie durch wiederholtes Lösen in wasserfreiem Aether leicht entfernt. Die Rhodanessigsäure ist ein unkristallisirbares, farb- und geruchloses, dickflüssiges Oel. Sie giebt mit den rhodanessigsäuren Salzen identische Reactionen und zeigt sich dadurch als die wahre Rhodanessigsäure. Bei gelindem Erwärmen geht sie in einen porcellanartigen, auch in siedendem Wasser sehr schwer löslichen Körper über, welcher dieselbe Zusammensetzung wie die Rhodanessigsäure hat. Ich habe diese Säure noch nicht näher untersucht. Jedenfalls muss sie eine polymere Form sein. Aus siedendem Wasser krystallisirt sie in sternförmig gruppirten Nadeln.

Wegen des leichten Uebergangs in Thioglycolsäure bei Einwirkung von Salzen vieler Metalle können nur wenige Salze dieser Säure hergestellt werden. Diese sind in Wasser löslich, krystallisiren zum grössten Theil wohl und reagiren neutral. Mit Metallen vereinigt konnte die Säure weder in isomere oder polymere Formen noch in Carbaminthioglycolsäure übergeführt werden.

Das Natriumsalz  $\text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt aus Wasser in viereckigen, wohl ausgebildeten Prismen. Es ist auch in siedendem Alkohol löslich. Das Krystallwasser geht bei  $100^\circ$  weg, wobei das Salz zu einem Pulver zerfällt. Seine Lösung kann ohne Veränderung oder Zersetzung geraume Zeit gekocht werden.

Das Kaliumsalz  $\text{K} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$  wurde in derselben Weise wie das vorige hergestellt. Es ist in Wasser etwas leichter löslich und krystallisirt daraus in grossen, dünnen, rhombischen Tafeln.

Das Bariumsalz  $\text{Ba}(\text{O} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CN})_2 + 1$  oder  $4 \text{H}_2\text{O}$ , aus einem der vorigen Salze und Chlorbarium dargestellt, krystallisirt bei niedriger Temperatur in grossen, schiefwinkligen Tafeln mit 4 Mol.

Krystallwasser, bei etwas höherer Temperatur in langen, sechseckigen Prismen mit 1 Mol. Wasser.

Das Kalksalz  $\text{Ca}(\text{O} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CN})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  und das Mangansalz  $\text{Mn}(\text{O} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CN})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  krystallisiren in Tafeln.

Das Amid  $\text{NH}_2 \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CN}$  wird gewonnen durch Behandeln von dem mit Wasserdämpfen überdestillirten Aethyläther mit starkem wässrigem Ammoniak, wobei es bald in langen, farblosen Nadeln auskrystallisirt, welche sowohl in Wasser wie in Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Zum Theil wirkt aber Ammoniak wie die Alkalien.

Der Aethyläther, durch Ueberdestillation mit Wasserdämpfen gereinigt, was jedoch schwierig vor sich geht, ist eine farblose Flüssigkeit, welche nach Verlauf einiger Zeit von selbst eine gelbe Färbung annimmt. Sie siedet unter partieller Zersetzung bei  $225^\circ$ . Spec. Gew. 1.174. Uebrigens hat sie die Eigenschaften, welche Heintz ihr zuschreibt. Der Methyl- und Amyläther gleichen dem Aethyläther, haben aber nicht einen so scharfen Geruch wie dieser. Der Amyläther siedet beinahe unzersetzt bei  $255^\circ$ .

Wird der Aethyläther mit Jod- oder Bromäthyl bis  $120^\circ$  erhitzt, so tritt eine glatte Umsetzung ein. Es bildet sich Sulfocyanäthyl und Jod- oder Bromessigäther. Durch Behandeln mit Barythydrat wurden die substituirtten Essigäther entfernt, wobei das Rhodanäthyl leicht an seinem Geruch und übrigen Eigenschaften erkannt werden konnte. Diese Reaction zeigt, dass die Gruppe Sulfocyan in dem Rhodanessigäther enthalten ist. Da die Reaction quantitativ vor sich geht, ist sie vortheilhaft für die Darstellung der Brom- und Jodessigsäuren.

Wird eins der vorerwähnten rhodanessigsäuren Salze mit Salzen der Metalle Silber, Quecksilber oder Kupfer in wässriger Lösung zusammengebracht, so geht die Rhodanessigsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur in Thioglycolsäure über nach der Formel z. B.  $\text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CN} + 2\text{Ag} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   
 $= \text{Ag} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{Ag} + \text{NH}_3 + \text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2 + \text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2 + \text{CO}_2$ .  
 Gerade der dritte Theil des in der Rhodanessigsäure enthaltenen Kohlenstoffs geht in Kohlensäure über und amorphe Niederschläge der thioglycolsäuren Salze werden gebildet. Diese Reaction tritt bei Silber- und Quecksilbersalzen sogleich ein, mit Kupfersalzen wird nach Verlauf einiger Zeit oder sogleich bei gelinder Erwärmung ein amorpher, schwarzer Niederschlag des durch Reduction entstandenen thioglykolsäuren Kupferoxyduls  $\text{Cu}_2(\text{O} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{S})_2$  gebildet. Diese letztere Reaction ist für die Rhodanessigsäure sehr charakteristisch. Mit Blei-, Nickel- und Cadmiumsalzen tritt diese Reaction nicht einmal beim Kochen, wohl aber beim Stehen während längerer Zeit ein.

Brom und Salpetersäure oxydiren die Rhodanessigsäure in ihren Salzen zu Sulfoessigsäure.

Alkalien wirken auf die Salze und Aetherarten der Rhodanessigsäure leicht ein. Werden alkoholische Lösungen von Kalihydrat und rhodanessigsäurem Kali zusammengemengt, so schlägt sich auf dem Boden des Gefässes eine ölähnliche Flüssigkeit nieder, die in der Hauptsache aus dem basischen Kalisalz der Thioglycolsäure besteht. Gleichzeitig entstandene kleine Mengen von Krystallen, bestehend aus oxalsäurem Kali.

Die Einwirkung der Salzsäure auf die Aetherarten der Rhodanessigsäure soll im folgenden Aufsätze erwähnt werden.

## II. Ueber Carbaminthioglycolsäure.

In der vorstehenden Abhandlung habe ich erwähnt, dass, wenn man die Rhodanessigsäure aus ihren Salzen frei macht, sie Wasser aufnimmt unter Bildung von  $H.O.COCH_2.S.CONH_2$ , welche Eigenschaft den Salzen dieser Säure nicht zukommt.

Die Carbaminthioglycolsäure wird leicht dadurch gewonnen, dass ein rhodanessigsäures Salz mit Salzsäure versetzt wird. Bei freiwilligem Abdampfen dieser Lösung krystallisirt sie in ziemlich grossen, rechtwinklichen Tafeln mit schief abgeschnittenen Seiten oder auch in rhombischen Prismen. Die Analyse ergab 26.50 pCt. C; 4.07 H; 10.62 N; 23.76 S (ber. 26.67 pCt C; 3.70 H; 10.37 N; 23.70 S). Bei ihrem Schmelzpunkt  $132^{\circ}$  —  $134^{\circ}$  wird sie unter Gasentwicklung zersetzt. Die geschmolzene Masse, die nicht mehr fest wird, gab beim Lösen in Wasser Krystalle von Senfölessigsäure. Die Mutterlauge gab die Reactionen der Thioglycolsäure. Wird eine wässrige Lösung der Säure gekocht, so geht sie ziemlich bald in Thioglycolsäure über, beim Erhitzen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure aber in eine Mischung von Thioglycolsäure und Senfölessigsäure. Von Salpetersäure wird sie zu Sulfoessigsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure und Ammoniak oxydirt. Brom greift eine Lösung derselben sehr energisch an unter Bildung von Sulfoessigsäure. Von Alkalien wird sie langsam unter Bildung von Thioglycolsäure und Ammoniak zersetzt.

Von Salzen der Metalle, die sich gern mit Schwefel vereinigen, wird sie noch leichter als die Rhodanessigsäure zu Salzen der Thioglycolsäure, Kohlensäure und Ammoniak zersetzt. Wird somit eine Lösung der freien Säure oder ihre Salze mit salpetersauren Silberoxyd versetzt, so entsteht sogleich ein starker, amorpher Niederschlag von thioglycolsäurem Silberoxyd. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt Quecksilberchlorid. Kupfersalze geben bei gelinder Erwärmung einen schwarzen Niederschlag. Von essigsäurem Blei wird die freie Säure

nicht sogleich wohl aber ihre Salze gefällt (Trennung von Rhodanessigsäure). Der Niederschlag ist thioglycolsäures Blei.

Das Kaliumsalz dieser Säure  $K.O.COCH_2.SCONH_2$  krystallisirt in feinen Nadeln, wenn alkoholische Lösungen von der freien Säure und Kalihydrat zusammengemengt werden. In Wasser sehr leicht löslich.

Das Bariumsalz ist ein dickflüssiger Syrup, der mit absolutem Alkohol behandelt in ein amorphes Pulver übergeht.

Das Calciumsalz  $Ca(O.COCH_2.SCONH_2)_2 + 2H_2O$  schießt beim Abdampfen in feinen Prismen an.

Wird die Säure oder deren Methyläther mit Methylalkohol und Methyljodid auf  $110^\circ$  erhitzt, so wird Trimethylsulfinjodid gebildet, welcher beim Erkalten auskrystallisirt. Zugleich wurde eine schwarze, schmierige Masse gebildet und viel Jod ausgeschieden. Das erste Stadium dieser Reaction geschieht unzweifelhaft folgender Formel gemäss:  $H.O.COCH_2.S.CONH_2 + CH_3J = H.O.COCH_2S + CH_3.S.CONH_2$ , welche letzte Verbindung durch Einwirkung von  $CH_3J + CH_3OH$  giebt  $(CH_3)_3SJ + CO_2 + NH_3$ .

Durch Kochen einer Lösung der freien Säure in Methylalkohol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure wird der Methyl ester dieser Säure gebildet, der beim Verdunsten des Methylalkohols bald auskrystallisirt. Wegen seiner Schwerlöslichkeit in Aether und Löslichkeit in Wasser konnte er jedoch nicht ganz rein gewonnen werden. Aus Aether umkrystallisirt hatte er den Schmelzpunkt  $75^\circ - 80^\circ$ . Dass dieser Ester wirklich vorlag, zeigte namentlich die Bildung von in siedendem Wasser ölförmigen quecksilberthioglycolsäurem Methyläther durch Einwirkung von Quecksilberchlorid.  $(CH_3O.COCH_2.SCONH_2)_2 + HgCl_2 + 2H_2O = (CH_3OCOCH_2S)_2Hg + CO_2 + 2NH_4Cl$ . Der Methyläther entsteht auch, wenn aus einer siedenden Lösung von rhodanessigsäurem Kali in Methylalkohol das Kali durch Schwefelsäure, mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt, niedergeschlagen wird. Nach Filtration, Abdampfen und Umkrystallisiren aus Aether wird der Ester in beinahe reiner Form, wie die Analyse ergab, als glänzende Schuppen erhalten, Schmelzpunkt  $65^\circ - 70^\circ$ . Mit Natronkalk erhitzt wurde mit Platinchlorid reiner Platinsalmiak gewonnen und in den übrigen Eigenschaften zeigte er sich völlig identisch mit dem vorerwähnten Aether. Es konnte somit keine isomere Verbindung sein etwa im Sinne folgender Formel  $H.O.COCH_2.S.CO.NHCH_3$  Methylcarbaminthioglycolsäure.

Wird der rhodanessigsäure Methyläther mit seinem gleichen Volumen gewöhnlicher verdünnter Salzsäure erhitzt, so löst sich bei ungefähr  $80^\circ$  der Aether plötzlich. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei sehr stark und es tritt eine kurze aber starke Kohlensäureentwicklung ein. Nach Verlauf einer Zeit geseht das Ganze. Von Mutter-



laugen befreit (Thioglycolsäure) und aus Aether umkrystallisirt wurde der vorerwähnte Methyläther der Carbaminthioglycolsäure erhalten. Schmelzpunkt 70—75°.

Der Aethyläther dieser Säure, in derselben Weise erhalten, ist eine salbenähnliche, in Wasser lösliche Masse.

Wie vorerwähnt, hatte Heintz seine Sulfocyanessigsäure (Senfölessigsäure) aus rhodanessigsäurem Aethyläther und Salzsäure hergestellt. Der Verlauf dieser Reaction ist somit der, dass in erster Hand Wasser aufgenommen wird und ein Ester der Carbaminthioglycolsäure gebildet wird, welche aber zum Theil durch nochmalige Wasseraufnahme in die freie Säure und Alkohol zerfällt. Die freie Säure wird wie vorerwähnt durch Einwirkung von Salzsäure zum Theil unter Wasseraufnahme und Kohlensäureentwicklung in Thioglycolsäure übergeführt, zum Theil geht sie unter Wasserabgabe in Senfölessigsäure über. Diese letzte Reaction beruht jedoch wesentlich auf der Stärke der Salzsäure. Zahlreiche Versuche zeigten auch, dass bei Behandlung des Aethyläthers mit schwacher Salzsäure Carbaminthioglycolsäure und nur Spuren von Senfölessigsäure gebildet werden; ist die Salzsäure dagegen stark, so wird bis zu 25 pCt. Senfölessigsäure gebildet.

### III. Ueber Senfölessigsäure.

Diese Säure wurde von Volhard<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Sulfocarbamid hergestellt. Die in erster Hand entstandene salzsaure Sulphydantoïn zerfiel beim Kochen mit Wasser

im Sinne folgender Gleichung:  $CS \begin{matrix} \text{NHCO} \\ \text{NHCH}_2 \end{matrix}, HCl + H_2O = NH_4Cl$

+ H. O. COCH<sub>2</sub>NCS. Da Volhard diese Säure nur mit ein paar Worten erwähnt, habe ich sie etwas näher untersucht. Wie ich im Vorgehenden erwähnt habe, ist Heintz, Sulfocyanessigsäure, aus Rhodanessigäther und Salzsäure hergestellt, identisch mit dieser Säure und wie diese Reaction aufzufassen ist habe ich auch gezeigt. Die Identität habe ich aus einer genauen vergleichenden Untersuchung der beiden Säuren gefolgert. Sie krystallisiren in derselben Weise, haben genau denselben Schmelzpunkt und geben gleiche Reactionen.

Volhard's Herstellungsmethode des salzsauren Sulphydantoïns giebt keine gute Ausbeute. In berechneter Menge wird diese Verbindung erhalten, wenn Sulfocarbamid und Chloressigäther in alkoholischer Lösung zusammengebracht werden. Nach kurzem Kochen krystallisirt das salzsaure Sulphydantoïn aus. Mit grösstem Vortheil wird jedoch die Senfölessigsäure aus rhodanessigsäurem Amyläther hergestellt. Dieser Aether wird von rauchender Salzsäure erst durch

<sup>1)</sup> Journ. f. pr. Chemie 1874, 6.

längeres Kochen aufgelöst, der grösste Theil der Rhodanessigsäure geht aber hierbei in Senfölessigsäure über.

Wenn die Senfölessigsäure ganz farblos ist, krystallisirt sie in rhombischen Tafeln; wenn sie aber gelb gefärbt ist, krystallisirt sie in rhombischen Pyramiden. Diese einfache Form kann sich aber nur bis zu einer gewissen Grösse erhalten, wonach wieder die Tafelform hervortritt. Sie ist in warmem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich; Schmelzpunkt  $125^{\circ}$ — $126^{\circ}$ . Beim vorsichtigen Erhitzen von kleinen Mengen sublimirt sie beinahe vollständig ohne Zersetzung. Salpetersäure oxydirt die Säure zu Schwefelsäure und Oxalsäure. Brom zersetzt eine Lösung der Säure sehr leicht, wobei  $\frac{1}{2}$  des Kohlenstoffgehalts als Kohlensäure weggeht. Die übrigen Produkte sind Ammoniak, Bromessigsäure, Sulfoessigsäure und Schwefelsäure. Mit Alkalien erhitzt, wird sie nur sehr langsam unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt. Zugleich werden Spuren von Alkalisulfiden gebildet. Sie giebt keine Additionsprodukte mit Ammoniak oder Alkohol. Sulfhydantoin kann gewissermaassen als das Thiosinamin dieser Säure betrachtet werden. Da nun dies unter Ammoniakabspaltung leicht in Senfölessigsäure übergeht, so ist das Nichteintreten der umgekehrten Reaction leicht zu verstehen.

Die Senfölessigsäure ist eine sehr schwache Säure. Die Silber- und Quecksilbersalze sind in Wasser unlöslich, die übrigen löslich, werden aber mehr oder von Wasser in die freie Säure und Basis zersetzt. Daher konnte ich nur Salze der Alkalien und das Barytsalz darstellen.

Das Kali- und das Natronsalz krystallisiren, wenn alkoholische Lösungen der Hydrate und die Säure zusammengemengt wurden, sogleich wasserfrei in Nadeln aus. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich und reagiren stark alkalisch.

Das Bariumsalz  $\text{Ba}(\text{OCOCH}_2\text{NCS})_2 + \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in viereckigen, glänzenden Prismen. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich. Von Wasser wird es theilweise zersetzt in die freie Säure und Barythydrat. Beim Auskrystallisiren erhält man daher immer zugleich Krystalle von der freien Säure.

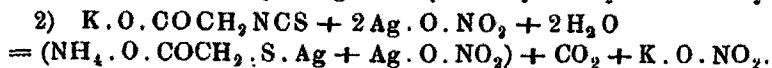
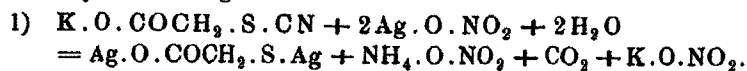
Heintz giebt an, dass das Barytsalz seiner Säure unkrystallisirbar ist. Wahrscheinlich war seine Säure von Carbamiuthioglycolsäure verunreinigt, deren Barytsalz wie erwähnt unkrystallisirbar ist.

Salze schwererer Metalle zersetzen diese Säure lange nicht so leicht wie die vorgehenden Säuren in Thioglycolsäure, Kohlensäure und Ammoniak. Durch Silbersalze geht diese Reaction vollständig vor sich, durch längeres Erhitzen mit Kupfer- und Quecksilbersalzen theilweise.

Das Quecksilbersalz krystallisirt in schuppenartigen Massen,

wenn das Barytsalz und Quecksilberchlorid zusammengemengt werden. Das Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag.

Wird eine Lösung der Säure mit salpetersaurem Silberoxyd in grossem Ueberschuss versetzt, so entsteht kein Niederschlag. Nach Verlauf einer Zeit oder beinahe sogleich beim Erhitzen krystallisirt ein Salz in langen, feinen Nadeln aus, das in Wasser und verdünnten Säuren völlig unlöslich ist. Den Analysen und Eigenschaften gemäss hat es folgende Zusammensetzung:  $\text{NH}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{Ag} + \text{Ag} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$ , silberthioglycolsaures Ammoniumoxyd in Verbindung mit salpetersaurem Silberoxyd. Ausser den Analysen sprechen folgende Reactionen für diese Zusammensetzung. Bei der Bildung des Salzes geht gerade die Hälfte des Kohlenstoffgehaltes als Kohlensäure weg. Mit Schwefelsäure und Eisenvitriol giebt das Salz deutliche Reactionen auf Salpetersäure. Nach Behandlung mit Kalihydrat, wobei starke Ammoniakentwicklung stattfand, und Ansäuern mit Schwefelsäure wurde mit Jodkaliumstärke keine blaue Farbe gewonnen. Das Salz kann somit keine salpetrige Säure enthalten. Nach Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Extraction mit Aether wurde die Thioglycolsäure gewonnen. Das Salz verpufft schliesslich beim Erhitzen und giebt nahezu doppelt so viel Stickstoff, volumetrisch bestimmt, als durch Glühen mit Natronkalk. Von Interesse ist die Vergleichung der Einwirkung von salpetersaurem Silberoxyd auf die isomeren Rhodan- und Sinapinverbindungen. Man hat:



Ich hebe schliesslich hervor, dass die Umlagerungen, die in dem Vorgehenden erwähnt sind, ohne Zweifel in einem Neutralitätsstreben ihre Ursache haben, weil sie entweder durch Einwirkung von Säuren oder Basen oder Salzen der Metalle die zum Schwefel grosse Vereinigungsbegier haben, vor sich gehen.

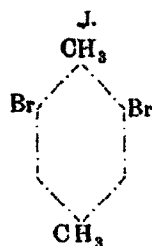
Lund, im Juni 1877.

### 352. Paul Jannasch: Darstellung des Durols vom Parabrombenzol aus.

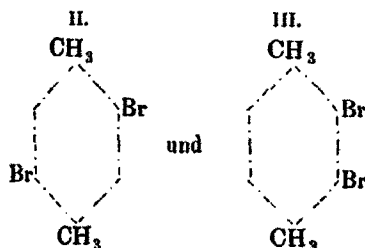
(Eingegangen am 14. Juli.)

Um einige Aufschlüsse über die Constitution des Dibromparaxylols zu erzielen, unternahm ich eine Substituierung seiner beiden Bromatome durch Methylgruppen. Entstand hierbei das von mir vor zwei Jahren entdeckte flüssige Tetramethylbenzol [ $\beta$ -Tetramethylbenzol: Aus Mono-

brommesitylen, Jodmethyl und Natrium],<sup>1)</sup> so war gemäss der Kekulé'schen Symbolik der aromatischen Verbindungen die Stellung der Bromatome zu den Methylgruppen, die symmetrische Lagerung der  $\text{CH}_3$ -gruppen im Mesitylen als hinreichend sicher bewiesen vorausgesetzt,<sup>2)</sup> endgültig zu Gunsten des folgenden Schemas:



entschieden; entstand aber Durol, so blieb die Wahl nur noch auf die Symbole



beschränkt, und musste hier wiederum aus Wahrscheinlichkeitsgründen der Formel II. der Vorzug ertheilt werden. Von einem bibromirten Paraxylole der Formel III. stand das dritte, noch unbekanntes Tetramethylbenzol zu erwarten. Ganz abgesehen von diesen eben entwickelten schematischen Beziehungen, interessirte mich auch der Aufbau eines Tetramethylbenzols von zwei krystallisirenden Kohlenwasserstoffen und ihren festen Bihaloïdderivaten aus, wie gleichfalls nicht minder im Hinblick auf die früher von mir festgestellte Thatsache (cf. weiter unten Citat<sup>2)</sup> auf Seite 1357), dass die beim Bibromiren des gewöhnlichen Steinkohlentheerölylols ausschliesslich in reichlicher Menge entstehende Verbindung, welche bezüglich ihres Schmelzpunktes und in ihrem Aeusseren kaum von dem correspondirenden Paradibromderivat zu unterscheiden ist, Durol liefert. — Zur Erreichung meines Zweckes stellte ich mir das hierzu nöthige Paraxylole aus festem Dibrombenzol dar, welches sich mit der grössten Leichtigkeit und in kürzester Zeit erhalten lässt, wenn man dem zu bibromirenden Benzol etwas Jod hinzufügt (auf 250 Gr. Benzol ca. 20—30 Gr. Jod). Die mit Natron-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 355; Gorup-Besanez, Lehrbuch der org. Chem. 5. Aufl. 526.

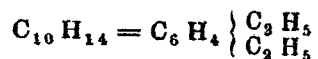
<sup>2)</sup> A. Ladenburg, diese Berichte VII, 1133.

lauge gereinigte und darnach mit heissem Wasser gewaschene, rohe geschmolzene Krystallmasse braucht man bloss noch zwischen Fließpapier vollkommen trocken zu pressen, um sie direct weiter verarbeiten zu können. Die Ausbeute bleibt wenig hinter der theoretischen zurück und das Produkt ist so rein, dass selbst die beim Umkrystallisiren einer grösseren Menge (etwas über 60 Gr.) desselben aus Alkohol erhaltenen, letzten, schliesslich eingetrockneten Mutterlaugen noch die schönen Tafelkrystalle des p-Bibrombenzols und den constanten Schmelzpunkt  $89^{\circ}$  aufweisen. Zeitweilig bemerkte ich in solchen Laugen die Bildung langer, klarer, ziemlich compacter Spiesse; dieselben besaßen aber denselben Schmelzpunkt.

Die Ausbeute an Paraxylyl durch Behandlung des Bibrombenzols mit Jodmethyl und Natrium fällt sehr reichlich aus [durchschnittlich je nach mehr oder weniger gewissenhafter Beobachtung der bekannten Vorsichtsmaassregeln 30—50 pCt.], und ist somit diese Darstellung des noch wenig studirten p-Dimethylbenzols als die vorläufig beste zu empfehlen, wenigstens als die am sichersten und dabei auch ziemlich rasch zum Ziele führende. Der Paraxylylgehalt der verschiedenen im Handel vorkommenden  $C_8H_{10}$ -Gemenge dürfte wohl voraussichtlich sehr schwankenden Verhältnissen je nach den Entstehungsbedingungen im Grossen unterliegen, und aus diesem Grunde die in einem der letzten Hefte dieser Berichte von Jacobsen angegebene Isolirung des Paraxylyls aus Theeröl nicht immer Material, Zeit und Arbeit lohnen. Als das beste Mengenverhältniss bei der Synthese erwiesen sich mir 50 Gr. Bibrombenzol auf 80 Gr. Jodmethyl ( $1\frac{1}{2}$  Aeq.) und 25 Gr. Na (5 Aeq.). Eine Verdünnung des Gemisches mit Benzol anstatt des Aethers kann ich für diesen speciellen Fall, wo bei Aetherverdünnung die Reaction von selbst sich einleitet und ruhig vollendet, nicht anrathen, da gerade die Gegenwart von Benzol die Umsetzung in der Kälte verhindert und eine mehrstündige Erhitzung im Paraffinbade am aufgerichteten Kühler nöthig macht. Von sechs mit dem angegebenen Synthesegemisch in Benzollösung beschickten und mit Steigröhren versehen, in Wasser stehenden Kolben zersetzte sich nur der Inhalt des einen derselben und zwar erst bei einer etwas über  $30^{\circ}$  liegenden Temperatur des Kühlwassers von selbst. Nach zweibis dreimaligem Durchfractioniren des resultirenden Kohlenwasserstoffgemenges (Benzol, Xylol und hochsiedende, ölige Produkte neben äusserst geringen Mengen von Toluol) erstarrte das zwischen  $133$  und  $140^{\circ}$  übergehende Destillat in Eiswasser so gut wie vollständig; einen geringen, noch flüssig bleibenden Antheil giesst man rasch ab, schmilzt die zurückbleibende, harte Krystallmasse von neuem und wiederholt die Operation des Ausgefrierens vielleicht noch ein- oder zweimal, um über ein absolut reines Produkt zu verfügen. Aus einem so gereinigten Material wurde das Bibromderivat dargestellt; auch hierbei rathe ich

den entsprechenden Jodzusatze nicht zu vergessen, um die sonst erhebliche Bildung flüssiger, die Augen stark angreifender Nebenprodukte zu umgehen. Die in bekannter Weise gereinigte und aus Alkohol<sup>1)</sup> krystallisirte Verbindung (Schmelzp. 75.5°) wurde nach der in diesen Berichten schon früher ausführlich beschriebenen Methode<sup>2)</sup> (Erhitzung des Synthesegemisches im Paraffinbade am aufgerichteten Kühler) methyliert. Die Hitze des Paraffinbades steigert man zweckmässig bald auf 160—170°, bei welcher Temperatur die Reaction nach etwa einer Stunde eintritt und von da ab stetig bis zu ihrer Vollendung weiter schreitet. Aus dem so gewonnenen Kohlenwasserstoffgemenge konnte das Durol durch fractionirte Destillation leicht abgeschieden werden. 50 Gr. Dibromverbindung lieferten etwas mehr als 3 Gr. Durol, das an seinem Siedepunkte (190—191°, ohne Na anzugreifen), seinem Schmelzpunkte (80°), sowie an seiner Krystallform leicht und sicher als solches charakterisirt werden konnte. Die genommenen Mischungsverhältnisse waren 25 Gr. Dibromverbindung auf 40 Gr. Jodmethyl (2½ Aeq.) und 11 Gr. Na (5 Aeq.) bei möglichst geringer Benzolverdünnung. Ein zwischen 160—170° siedender, flüssiger Kohlenwasserstoff war in zu geringer Menge entstanden, um ihn völlig von beigemengten Durolantheilen zu befreien und durch Monobromirung als Pseudocumol zu erkennen.

Die bequeme Art, womit sich Paraxylol rasch und in grösserer Menge herstellen lässt, hat mich bestimmt, einen meiner Schüler, Hrn. Aschenbrandt, zu veranlassen, das Para-Diäthylbenzol



aus Dibrombenzol, Bromäthyl und Natrium synthetisch aufzubauen und mehrere Derivate desselben eingehender zu studiren.

Das Studium der hauptsächlichsten Abkömmlinge des Eingangs erwähnten, mit dem Diäthylbenzol isomeren  $\beta$ -Tetramethylbenzol, welches man sich aus Monobrommesitylen leicht in grösserer Menge verschaffen kann, ist von Hrn. Bielefeldt im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen worden.

Göttingen, im Juli 1877.

<sup>1)</sup> Woraus sie je nach der Concentration der Lösung in Blättern, dünnen Tafeln oder langen Spiessen von mattem Aussehen anschießt.

<sup>2)</sup> Diese Ber. VII, 962 und VIII, 356.

## 353. Adolf Baeyer: Ueber das Furfurol.

## III. Mittheilung.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 16. Juli.)

In den beiden ersten Notizen über diesen Gegenstand <sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass das Furfurol mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Kali erhitzt Furfuracrylsäure liefert, welche durch Reduction in Furfurpropionsäure übergeht. Die Furfurpropionsäure wurde ferner durch Oxydation mit Brom und Silberoxyd in die Furonsäure verwandelt, welche zweibasisch ist und nicht mehr zur Furfurolgruppe gehört. Diese Säure besitzt die Zusammensetzung  $C_7H_8O_5$  und es lag daher zur Bestimmung ihrer Constitution zunächst die Aufgabe vor, zu untersuchen, ob sie bei der Reduction normale Pimelinsäure liefert oder nicht.

## Pimelinsäure aus Furonsäure.

1 Gr. Furonsäure wurde mit 5 Gr. HJ (Siedep.  $127^\circ$ ) und  $\frac{1}{2}$  Gr. rothem Phosphor 6 Stunden lang auf 200 bis  $205^\circ$  erhitzt. Beim Oeffnen zeigte sich starker Druck, der Röhreninhalt wurde mit  $SO_2$  versetzt und mit Aether extrahirt, nach dessen Verdunsten eine krystallinische mit einem Oele durchtränkte Masse zurückblieb. Das Oel besitzt den Geruch einer fetten Säure und ist vielleicht Capronsäure, die Krystalle, aus Benzol umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet, zeigten die Zusammensetzung der Pimelinsäure  $C_7H_{12}O_4$ :

	Berechnet.	Gefunden.
C	52.5	52.3
H	7.5	7.8

Die Säure schmilzt bei  $100^\circ$  und erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse, welche wieder den Schmelzpunkt  $100^\circ$  zeigt. Beim stärkeren Erhitzen sublimirt sie unzersetzt. In Wasser ist sie leicht löslich — bei  $20^\circ$  löst sich ein Theil in 24 Theilen Wasser — sie krystallisirt daraus in grossen, dünnen Tafeln. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich, ebenso in heissem Benzol, woraus sie beim Abkühlen in langen, feinen, concentrisch vereinigten Nadeln auskrystallisirt. In conc. Schwefelsäure ist sie farblos löslich, beim Erhitzen tritt Braunfärbung und Gasentwicklung ein. Die mit  $NH_3$  neutralisirte Säure giebt mit  $CaCl_2$  und  $BaCl_2$  keine Fällung, dagegen mit salpetersaurem Silber einen weissen, krystallinischen ziemlich lichtbeständigem Niederschlag von dem Silbersalz  $C_7H_{10}Ag_2O_4$  (Ag gef. 57.6, ber. 57.7). Auf Zusatz von Zinkacetat scheidet sich

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 355 u. 695.

aus der Lösung des Ammoniaksalzes das Zinksalz in Form von rosettenartig gruppirten Nadeln ab, die in heissem Wasser weniger löslich sind als in kaltem. Kupferacetat liefert damit nach einigem Stehen ein in kurzen Spiessen krystallisirendes Salz, welches ebenfalls in heissem Wasser schwerer löslich ist.

Die Eigenschaften dieser Säure stimmen ganz mit denen der  $\alpha$ -Pimelinsäure überein, welche Schorlemmer und Dale<sup>1)</sup> aus Suberon erhalten haben, mit Ausnahme einer kleinen Differenz im Schmelzpunkte, der von diesen Chemikern bei 103° gefunden wurde. Bei der Vergleichung der Substanz mit einer Probe von  $\alpha$ -Pimelinsäure, welche ich der Güte des Hrn. Schorlemmer verdanke, hat sich denn auch herausgestellt, dass beide identisch sind. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol schmolzen beide Substanzen in demselben Apparat genau bei derselben Temperatur, nämlich bei 100°, wobei ich bemerken möchte, dass die Bestimmung in ganz engen Capillarröhren gemacht wurde. Löslichkeit, äusseres Aussehen und Verhalten der Salze war ebenso übereinstimmend. Wenn daher die  $\alpha$ -Pimelinsäure, wie es nach Schorlemmer sehr wahrscheinlich ist, der normalen Reihe angehört, so muss dies auch von der Furonsäure gelten, und es ist damit ein wichtiger Schritt zur Erkenntniss der Furfurolgruppe gethan.

Die Reduction der Furonsäure zu Pimelinsäure geschieht in verschiedenen Stadien.

#### Hydrofuronsäure $C_7H_{10}O_3$ .

Erhitzt man Furonsäure mit HJ und rothem Phosphor 4 Stunden auf 160°, so erhält man eine bei 112° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Säure, welche die Zusammensetzung  $C_7H_{10}O_3$  besitzt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	48.3	48.5
H	5.7	5.8.

Natriumamalgam reducirt die Säure ebenfalls, indem, wie es scheint, verschiedene Zwischenprodukte und schliesslich Pimelinsäure gebildet wird. Darüber soll später berichtet werden.

#### Einwirkung von Barythydrat auf Furonsäure.

Erhitzt man Furonsäure mit Barytwasser zum Kochen, so scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, welcher ganz die Eigenschaften des von Limpricht als Barytverbindung des Fumarsäurealdehydes beschriebenen Körpers besitzt. In der Mutterlauge findet sich eine flüchtige Fettsäure, welche dem Geruche nach Essig- oder Propionsäure sein kann. Da diese Spaltung in einem ähnlichen Sinne ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 808.

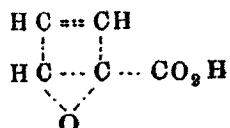


läuft, wie die der Brenzschleimsäure bei der Behandlung mit Bromwasser, so wurde sie in Anbetracht der Kostbarkeit des Materials nicht weiter verfolgt.

#### Ueber die Constitution der Furfurolgruppe.

Am Schlusse der zweiten Mittheilung, welche sich im Aprilheft dieser Berichte befindet, äusserte ich mich in Bezug auf die Constitution des Furfurols folgendermassen: „Um eine sichere Grundlage zur theoretischen Behandlung der eben besprochenen Substanzen zu gewinnen, ist es nun zunächst nöthig, die Hydrofuronsäure weiter zu reduciren und zu sehen, ob man dadurch zur normalen Pimelinsäure gelangt oder nicht. Ich hoffe darüber nächstens berichten zu können und verschiebe bis dahin auch die Besprechung der Constitution der Furfurolgruppe.“

In dem dieser Mittheilung zu Grunde liegenden Vortrage, den ich am 26. März vor der chem. Gesellschaft gehalten, bin ich von der Formel der Brenzschleimsäure

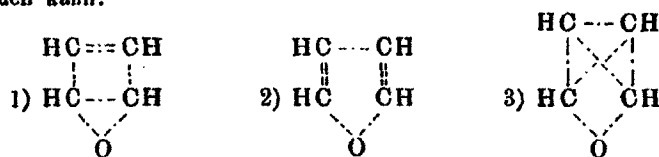


ausgegangen, habe diese Formel aber nicht publicirt, weil ich noch nicht im Besitz der zur Begründung nothwendigen Thatsache war, dass aus Furonsäure normale Pimelinsäure entsteht. Im Begriffe mein Versprechen zu erfüllen, finde ich in dem so eben erschienenen Hefte 12 eine Mittheilung von Hrn. Robert Schiff, worin er genau dieselbe Formel aufstellt. Der Grund, welcher ihn zu dieser Publication veranlasst hat, ist der Umstand, dass das acetylrte Furfurin 6 Atome Brom zu binden im Stande ist, woraus er den Schluss zieht, dass jede Gruppe „Furfur“ sich zweier Atome Brom bemächtigt hat, und dass demnach diese Gruppe eine doppelte Bindung enthalte. Ich muss gestehen, dass ich diesen Schluss etwas kühn finde, da noch gar nicht nachgewiesen ist, dass das Furfurin die Gruppe „Furfur“ in unverändertem Zustande enthält, da ferner der Einfluss des Stickstoffs nicht berücksichtigt ist und endlich die Substanz selbst in keiner Weise untersucht ist. Was die Additionsfähigkeit der Furfurolgruppe betrifft, so liegt ja auch schon ein Beispiel vor, dass ist das Chloradditionsprodukt des Brenzschleimsäureäthers von Malaguti, welches aber nicht zwei sondern 4 Atome Chlor enthält.

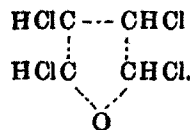
In Bezug auf die Nomenclatur habe ich bei der Benennung der Furfuracrylsäure die Gruppe  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$  mit dem Namen „Furfur“ bezeichnet. Es stimmt das zwar nicht mit der Namenbildung des Furfuramids überein, dürfte sich aber doch der Kürze halber empfehlen, indem man in zweifelhaften Fällen diese Gruppe „Furfuryl“ nennen

könnte. Das allen Derivaten zu Grunde liegende Tetraphenol Limpricht's schlage ich vor „Furfuran“ zu nennen, da einerseits der alte Name unrichtige Vorstellungen über das Verhalten der Substanz erweckt und andererseits die dem Benzol entsprechende Endung „ol“ schon von dem Aldehyd in Anspruch genommen wird, den man nicht wohl umbenennen kann.

Was die Stellung des Sauerstoffs im Furfuran betrifft, so hat man zwar bisher keine einzige Reaction, welche darüber einen directen Aufschluss giebt, man kann indessen aus dem vorliegenden Material die möglichen Fälle auf eine geringe Zahl beschränken. Das Furfuran wird von Natrium nicht angegriffen, durch Natriumamalgam nicht reducirt, dagegen durch Säuren leicht verharzt und ebenso verhält sich das Furfurbutylen. Es fallen hierdurch fort die Aldehyd-, Keton-, Alkohol- und gewöhnliche Aethergruppe, und es bleibt von bekannten Formen wohl nur die des Aethylenoxyds übrig. Möglicher Weise liegt hier aber noch eine andere unbekannt Form vor, z. B. die des Vinyläthers  $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{OCH} = \text{CH}_2$ , denn wenn der Alkohol auch nicht existirt und sich in Aldehyd umlagert, so ist doch die Existenz des Aethers sehr gut möglich. Die erste Annahme führt zu der Formel 1), die zweite zu der Formel 2), welche auch in 3) umgewandelt werden kann:



Alle 3 Formeln, wobei ich bemerken will, dass ich die zweite im Jahre 1870<sup>1)</sup> vorgeschlagen habe, stimmen mit der Angabe Malaguti's überein, dass der Brenzschleimsäureäther 4 Atome Chlor zu binden vermag und alle 3 führen zu derselben Chlorverbindung:

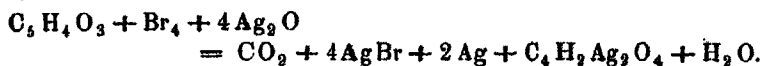


Sucht man nun Thatsachen auf, welche geeignet sind, die Richtigkeit dieser Ansichten zu prüfen, so bietet sich zuerst die von Limpricht entdeckte Bildung von Cumarsäure bei der Oxydation der Brenzschleimsäure dar. Limpricht hat beobachtet, dass bei der Einwirkung von wässrigem Brom auf Brenzschleimsäure 4 At. Brom verbraucht werden, indem  $\text{CO}_2$  und ein Körper  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$  entsteht:



<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 517.

Beim Eindampfen der bromwasserstoffhaltigen Mutterlauge erhielt er Fumarsäure, ebenso beim Behandeln der Substanz  $C_4H_4O_3$  mit Silberoxyd, wegen Mangels an Material wurde aber die auf letzterem Wege erhaltene Säure nicht analysirt. Ich habe deshalb diesen Versuch wiederholt. 1 Theil Brenzschleimsäure in 100 Th. Wasser gelöst wurde mit 2 Th. in Wasser gelöstem Brom versetzt, der geringe Ueberschuss von Br mit  $SO_2$  weggenommen, und die Flüssigkeit mit dem aus 16 Th. salpetersaurem Silber gewonnenen Silberoxyd versetzt, entsprechend der Gleichung:

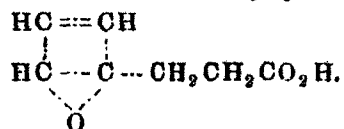


Beim Erwärmen im Wasserbade auf  $40^\circ$  bis  $60^\circ$  trat Kohlensäureentwicklung ein, und nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Extrahiren mit Aether wurde ein eigenthümlich riechendes Oel erhalten, welches Fumarsäurekrystalle absetzte. Beim Erhitzen der ursprünglichen Masse auf  $90^\circ$  trat stärkere Kohlensäureentwicklung ein und es wurde mehr Fumarsäure erhalten, immerhin im Verhältnis aber wenig. Die mit Thierkohle gereinigte Fumarsäure lieferte ein Silbersalz, welches 65.2 pCt. Ag enthielt, während die Berechnung 65.4 pCt. Ag erfordert. Man sieht hieraus, dass die Reaction nicht ganz glatt verläuft, und sie bedarf noch eines eingehenderen Studiums. Ein weiterer Umstand, welcher Bedenken gegen die Annahme, der Körper sei der Aldehyd der Fumarsäure, erregen kann, ist die Bildung der Mukobromsäure von Schmelz und Beilstein. Da die Fumarsäure in wässriger Lösung durch Brom beim Erhitzen auf dem Wasserbade in wenigen Minuten in Bibrombernsteinsäure verwandelt wird, sollte man glauben, der Aldehyd der Fumarsäure würde unter diesen Umständen den Aldehyd der Bibrombernsteinsäure geben. Der Körper  $C_4H_4O_3$  liefert aber nicht ein Additions-, sondern ein Substitutionsprodukt, die Mukobromsäure  $C_4H_2Br_2O_3$ . Abgesehen von diesen Punkten kann man nun weiter fortfahren: Brenzschleimsäure giebt bei der Spaltung Fumarsäure, diese Spaltung findet an der sauerstoffhaltigen Stelle statt, folglich ist diejenige Formel, welche am einfachsten ohne Verschiebung der Kohlenstoffatome diesen Vorgang erklärt, die unter 1) angeführte.

Nimmt man diese Formel für das Furfuran an, so bleibt noch die Stellung der Seitenkette zu ermitteln, da dieselbe, wie man leicht sieht, an zwei verschiedenen Orten eingefügt werden kann. Hierfür kann die Furfurpropionsäure die nöthigen Thatsachen liefern, da bei der Oxydation derselben die Seitenkette nicht abgespalten wird, wie es bei der Brenzschleimsäure der Fall ist.

Furfurpropionsäure braucht 2 Atome Brom um in einen aldehydartigen Körper überzugehen, dieser wird durch  $1 Ag_2O$  in eine Säure übergeführt. Nehmen wir nun an, dass die Seitenkette an dem mit

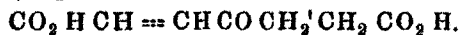
Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatom des Furfurans steht, so ergibt sich folgende Formel für die Furfurpropionsäure:



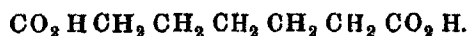
Zur Bildung des Aldehyds ist ein Sauerstoffatom erforderlich, das schon vorhandene bildet mit dem einen Kohlenstoffatom eine Aldehydgruppe, das hinzutretende gibt unter Sprengung der Kohlenstoffverbindung eine Ketongruppe, welche mit der Seitenkette verbunden bleibt und man bekommt danach als Formel des Aldehydes der Fumarsäure den Ausdruck:



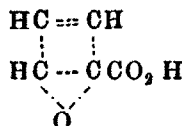
Der Aldehyd geht durch 1 Sauerstoffatom in die Säure über:



Die Furonsäure enthielte demnach eine wasserstoffärmere, der Fumarsäure entsprechende und eine Ketongruppe. Bei der Reduction würden daraus drei intermediäre Produkte entstehen müssen und als Endprodukt normale Pimelinsäure:

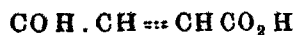
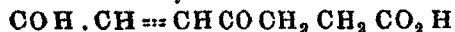


Das letztere ist bewiesen, die 3 intermediären Verbindungen sind dagegen noch nicht hinreichend untersucht. Da hierdurch die Stellung der Seitenkette bestimmt ist, so ergibt sich als Formel der Brenzschleimsäure:



Der Unterschied in der Einwirkung des Broms auf die Brenzschleimsäure ergibt sich schon durch die zur Oxydation nöthige Menge, es sind nämlich nicht 2 Atome, wie bei der Furfurpropionsäure, sondern 4 Atome nöthig, die Kohlensäuregruppe wird nicht allein abgespalten, sondern es wird auch die Anheftungstelle oxydirt, wie man leicht durch Vergleichung der beiden aldehydartigen Substanzen sieht:

Aldehyd der Furonsäure



Aldehyd der Fumarsäure.

Die obigen Betrachtungen sind übrigens in meinen Augen nur ein vorläufiger Versuch, und es wird noch einiger Arbeit bedürfen,

ehe man sich mit Sicherheit auf diesem schwierigen Gebiete bewegen kann.

Hrn. J. Burkhardt sage ich endlich für die eifrige Unterstützung, welche er mir bei dieser Arbeit geleistet hat, meinen besten Dank.

### 354. Adolf Baeyer u. P. Tönnies: Ueber Furfurangelikasäure und Furfurbutylen.

Vorläufige Mittheilung.

(Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 16. Juli.)

Bekanntlich hat Perkin seine schönen Versuche über die Condensation aromatischer Aldehyde mit Essigsäureanhydrid auch auf die Propion- und Buttersäure ausgedehnt und dabei entsprechende Resultate erhalten. Das Furfurol verhält sich nun genau ebenso.

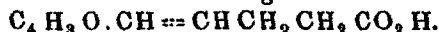
#### Furfurangelikasäure.

Furfurol, normales Buttersäureanhydrid und buttersaures Natron wurden 12 Stunden lang in einem offenen Gefäss allmählig von 100° bis auf 180° erwärmt. Die so gewonnene Masse löst sich leicht in heisser Sodalösung, aus welcher Schwefelsäure noch braun gefärbte Furfurangelikasäure in reichlicher Menge ausscheidet. Nach dem Behandeln mit Thierkohle scheidet sich diese Substanz aus heissem Wasser in farblosen, seideglänzenden Nadeln aus, welche bei 87—88° schmelzen.

Die Formel  $C_9H_{10}O_3$  verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	65.06	65.35
H	6.0	5.9.

Die Constitution der Säure ist folgende:



Natriumamalgam reducirt dieselbe leicht zu normaler Furfurvaleriansäure:



ein farbloses Oel, welches mit Silberoxyd behandelt, eine krystallisirte Säure liefert.

#### Furfurbutylen.

Isobuttersäureanhydrid verhält sich beim Erhitzen mit Furfurol und isobuttersaurem Kali auffallender Weise ganz anders als normales Anhydrid, indem schon bei sehr niedriger Temperatur Kohlensäureabspaltung eintritt. Die Reaction beginnt schon bei 70° unter Entwicklung von Kohlensäure, bei gesteigerter Temperatur wird sie energischer, in-

dem auch reichlichere Kohlensäureentwicklung stattfindet, bei 150° ist die Reaction in 4 Stunden vollendet. In der braunen Masse findet sich nur eine sehr geringe Menge einer krystallisirenden Säure, dagegen ein Oel in reichlicher Quantität, welches sich nicht in Kali löst, die Zusammensetzung  $C_8 H_{10} O$  besitzt und also Furfurbutylen ist:

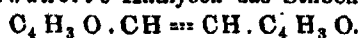
	Berechnet.	Gefunden.
C	78.7	78.5
H	8.2	8.5.

Die Constitution kann keine andere sein als:



Das Furfurbutylen ist ein farbloses Oel, welches bei 153° siedet und einen eigenthümlichen an *Carabus sycophanta* erinnernden Geruch besitzt.

Das Studium des Furfurbutylens ist von besonderem Interesse, weil dasselbe ein Kohlenwasserstoffabkömmling des Furfurans ist, in dem sich alle Eigenschaften dieses so schwierig darzustellenden Körpers wiederfinden. Ueber die Resultate der Untersuchung wird nächstens weiteres berichtet werden, hier mag nur bemerkt sein, dass bis jetzt zwei Kohlenwasserstoffabkömmlinge des Furfurans bekannt sind, das Furfurbutylen und der von Cahours aus Thiofurfol erhaltene Körper, welcher nach Schwanert's Analysen das Stilben des Furfurans ist:



Auch letztere Substanz ist in den Kreis der Untersuchung gezogen.

### 355. G. Wyss: Zur Kenntniss des Glyoxalins.

(Eingegangen am 13. Juli.)

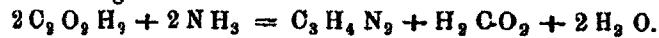
In einer vorläufigen Notiz habe ich im vorigen Jahre<sup>1)</sup> mitgetheilt, dass ich im Laboratorium des Hrn. V. Meyer mit einer Untersuchung der von Debus aus Glyoxal und Ammoniak erhaltenen Basen, insbesondere des Glyoxalins  $C_3 H_4 N_2$  beschäftigt sei. — Ich zeigte, dass das früher nur als Syrup bekannte Glyoxalin eine prachtvoll krystallisirte, bei 88—89° schmelzende und bei 255° (uncorrigirt) siedende Base ist, ferner dass sein Molekulargewicht nicht, wie verschiedene Chemiker<sup>2)</sup> vermutheten, zu verdoppeln sei, sondern dass seine Dampfdichte, im Schwefeldampf im V. Meyer'schen Apparate genommen, der Formel  $C_3 H_4 N_2$  entspricht.

Nach dem Erscheinen meiner ersten Notiz erhielt ich durch die Güte des Hrn. Lubawin den Separatabdruck einer in russischer Sprache veröffentlichten und mir zuvor nicht bekannt gewordenen

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1543.

<sup>2)</sup> Lubawin, ebendas. VIII, 768. Wislicenus, Lehrbuch d. org. Chemie 1874, S. 685.

Abhandlung, aus welcher hervorgeht, dass Hr. Lubawin schon vor mir den Schmelzpunkt des Glyoxalins richtig zu  $86-88^{\circ}$  bestimmt hat, dass derselbe die Darstellung des Glyoxals durch Anwendung von Aldehyd statt Alkohol wesentlich verbessert, ferner dass er das Auftreten von Ameisensäure bei Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxal (das Debus schon vermuthete) nachgewiesen hat, so dass man die Entstehung des Glyoxalins durch die von Debus angenommene Gleichung ausdrücken kann:



Ich habe seither mehrere hundert Gramm chemisch reines Glyoxalin bereitet und möchte daher über die geeigneten Darstellungsverhältnisse einiges mittheilen.

Es sei mir zunächst erlaubt, als Ergänzung zur Correspondenz des Hrn. Kuhlberg aus St. Petersburg (diese Berichte VIII, S. 768) auf die nähere Darstellung des Glyoxals, nach der ebendasselbst nur angedeuteten Methode von Lubawin, einzugehen, da sie ihrer Bequemlichkeit und raschen Ausführbarkeit wegen genauer bekannt zu werden verdient.

Lubawin (siehe seine russische Abhandlung, Petersburg 1875) ersetzt den Alkohol durch eine 50-procentige wässrige Aldehydlösung. In gläserne Cylinder von je  $\frac{1}{2}$  Liter Inhalt werden mittelst eines Trichterrohres, das bis an den Boden des Cylinders reicht, schichtenweise 160 Cc. 50-proc. Aldehyd, 20 Cc. Wasser, 64 Cc. Salpetersäure (von 1.37 spec. Gew.), der man 2.5 Cc. rauchende zugemischt hat, eingegossen und der Ruhe überlassen. Bei Sommertemperatur ist die Oxydation in 4 bis 5 Tagen zu Ende. Ohne weitere Vorsichtsmaassregeln (der Aldehyd ist in geringem Ueberschuss vorhanden) kann nun das Oxydationsprodukt direct auf dem Wasserbade eingedampft werden. Man erhält dabei eine hellbraune, ziehbare Masse, die stark nach Essigsäure riecht. Da sie zum grössten Theil aus Glyoxal besteht, kann sie bei weiteren Verarbeitung auf Glyoxalin und Glycosin direct mit Ammoniak versetzt werden. Hierbei wird starke Ammoniakflüssigkeit zur syrupdicken Glyoxallösung nach und nach und so lange zugesetzt, bis das Gemisch deutlich darnach riecht; um zu starke Erwärmung zu vermeiden, hat man für gute Abkühlung Sorge zu tragen. Das Glycosin scheidet sich als braungelbes Pulver aus und wird durch Filtration von dem in Lösung befindlichen Glyoxalin getrennt. Um das hauptsächlich an Essigsäure gebundene Ammoniak zu verjagen, wurde die schwarz aussehende Lösung mit Kalkmilch so lange gekocht, bis kein Ammoniakgeruch mehr zu constatiren war und zur dicken Syrupconsistenz auf dem Wasserbade eingedampft. Zur Entfernung des grössten Theils mineralischer Salze behandelte ich die Masse mit absolutem Alkohol, presste nach vorheriger Filtration den Rückstand in der Filterpresse unter Gewinnung

des Ablaufenden scharf aus und destillirte aus einer weithalsigen Retorte. Nach nochmaliger Rectification ist das Glyoxalin vollkommen rein.

Die Ausbeute aus je 4 Kg. concentrirten Aldehyds betrug 110 Gr. absolut reines, bei 266° constant siedendes Glyoxalin (Thermometer ganz im Dampf) und circa 60 Gr. noch rohes Glycosin oder in Procenten ausgedrückt

	Glyoxalin.	Glycosin.
aus Aldehyd	2.75 pCt.	1.50 pCt.
aus Alkohol	1.11 -	0.28 -

#### Einwirkung von Chloracetyl, Essigsäureanhydrid und Chlorbenzoyl auf Glyoxalin.

Die erste Frage zur Erkennung der näheren Constitution des Glyoxalins war die, zu ermitteln, ob es den primären, secundären oder tertiären Basen anzureihen sei. Schon A. W. Hofmann (diese Berichte VI, 524) bediente sich zur Trennung des Mono- und Dimethylanilins mit Erfolg des Chloracetyls, indem hierbei das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom durch die Acetgruppe ersetzt wird; diese Reaction erschien von allgemeiner Anwendbarkeit. Glyoxalin mit überschüssigem Chloracetyl vermischt löst sich ohne Wärmeentwicklung und ohne Salzsäureabspaltung auf. Beim Erwärmen am Rückflusskühler resultirt ein Syrup, der nach dem Abdestilliren des im Ueberschusse zugesetzten Chloracetyls in Wasser gegossen wurde. Aether nahm aus der sauren Lösung nichts auf, alkalisch gemacht konnte das Glyoxalin ausgezogen werden, das an seinen Eigenschaften (Schmelzpunkt u. s. w.) erkannt wurde. Es konnte folglich nur ein Additionsproduct sich gebildet haben, welches durch Wasser in Essigsäure und salzsaures Glyoxalin zerfiel.

In demselben Sinne indifferent verhielt sich überschüssiges Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenem Rohr bei 170° der Base gegenüber. Der Rohrinhalt war braun gefärbt; nach dem Versetzen mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure zog Aether nur unverändertes Anhydrid aus. Ein Acetylderivat war nicht gebildet.

Chlorbenzoyl verhält sich ganz analog. Diese Reactionen schienen darauf hin zu deuten, dass Glyoxalin als eine tertiäre Base aufzufassen ist. Trotzdem wird die Anwesenheit einer Imidgruppe im Glyoxalin durch das folgende höchst wahrscheinlich gemacht.

#### Einwirkung von Bromäthyl auf Glyoxalin.

Glyoxalin wurde mit Bromäthyl im Ueberschuss versetzt, auf dem Wasserbade in einem Kolben mit Rückfluss mehrere Stunden erwärmt, der nach dem Abdestilliren des Bromäthyls hinterbleibende Syrup mit Wasser aufgenommen, filtrirt, das Brom mit frisch gefälltem Chlor-



silber entfernt und die Lösung concentrirt. Auf Zusatz von Platinchlorid krystallisirt nach und nach das Doppelsalz des gebildeten Ammoniumsalzes in ausgezeichnet ausgebildeten perlmutterglänzenden gelblichen Blättchen, die durch Auswaschen mit Alkohol, schliesslich mit Aether, leicht rein zu erhalten waren.

Mehrere Analysen führten zur Formel

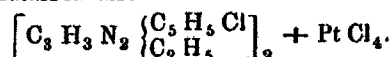
$$C_{14} H_{16} N_4 Cl_6 Pt + \frac{1}{2} H_2 O.$$

	Theorie.	Versuch.	
C <sub>14</sub>	25.09	25.10	25.29
N <sub>4</sub>	8.40	—	—
Cl <sub>6</sub>	31.81	31.84	32.09
Pt	29.68	29.50	29.39
H <sub>27</sub>	4.03	5.31	5.47

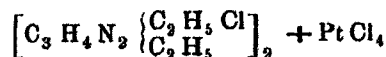
Die directe Bestimmung des Krystallwassers ergab:

	Theorie.	Versuch.	
$\frac{1}{2} H_2 O$	1.34	1.47	—

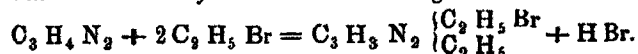
Diese Substanz hat sonach eine etwas unerwartete Zusammensetzung. Nach ihrer Entstehung aus Glyoxalin C<sub>2</sub> H<sub>2</sub> N<sub>2</sub> und Bromäthyl ist sie aufzufassen als:



Zwar ist der Wasserstoffgehalt zu hoch gefunden; er würde besser mit der Formel



stimmen. Allein die Bildung einer solchen Substanz wäre ohne Bromentwicklung nicht zu erklären; auch wird die obige Formel vollkommen durch die analoge Zusammensetzung der unten besprochenen Benzylverbindung bestätigt. — Sonach verläuft die Reaction zwischen Glyoxalin und Bromäthyl nach der Gleichung:



Beim Behandeln des Bromäthylates mit feuchtem Silberoxyd konnte das Hydroxyd als stark alkalisch reagirende, Kohlensäure begierig anziehende Flüssigkeit erhalten werden, die nur nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum krystallisirte, um sofort an der Luft wieder zu zerfliessen. Die Ammoniumbase löst Silberoxyd, welches durch Schwefelwasserstoff, resp. Salzsäure fällbar ist.

#### Einwirkung von Chlorbenzyl auf Glyoxalin.

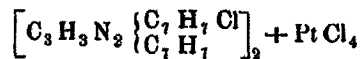
Ganz in ähnlicher Weise wie Bromäthyl verhielt sich Chlorbenzyl. Beim Kochen der Base mit dem Chlorür entweichen sogar Ströme von Salzsäure und beim Ausfällen mit Platinchlorid entsteht sofort das Doppelsalz als kanariengelber, flockiger Niederschlag.

in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Aus heissem Wasser lässt es sich ohne Zersetzung umkrystallisiren und wird so in prachtvollen, perlmutterglänzenden, gelben Blättchen erhalten.

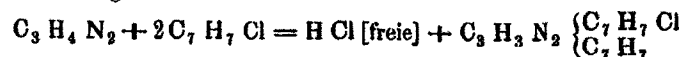
Die Analysen des bei 100° getrockneten Salzes ergaben folgende Resultate:

	Theorie.	Versuch.	
C <sub>34</sub>	44.82	44.84	44.48
H <sub>34</sub>	3.95	4.04	4.05
N <sub>4</sub>	6.16	6.23	—
Pt	21.68	21.46	21.56
Cl <sub>6</sub>	23.39	23.25	22.76
	100.00.		

Das Platinsalz hat somit die Formel:



und die Reaction zwischen Chlorbenzyl und Glyoxalin verläuft nach der Gleichung:



Sonach ist im Glyoxalin 1 Atom Wasserstoff durch C<sub>7</sub>H<sub>5</sub> oder C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> ersetzt und die entstehende Base hat sich sogleich mit 1 Mol. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br oder C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Cl verbunden. Dies spricht, im Gegensatz zu den Ergebnissen der Acetylirungsversuche, für die die Annahme einer NH-Gruppe und eines dreiwertig an Kohlenstoff gebundenen Stickstoffatoms.

#### Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Glyoxalin.

Glyoxalin verhält sich gegenüber Chromsäure indifferent, Kaliumhyperpermanganat hingegen zersetzt die Base vollständig. Es findet in wässriger Lösung auf Zusatz eines jeden Tropfens verdünnter übermangansaurer Kalilösung Entfärbung statt unter Ausscheidung von Braunstein. Das alkalisch reagirende Filtrat, durch Aether von Glyoxalin befreit, ergab beim Abdampfen zur Trockne einen mit verdünnter Schwefelsäure aufbrausenden Rückstand (CO<sub>2</sub>); die saure Flüssigkeit, der Destillation unterworfen, gab ein Destillat, in welchem nur Ameisensäure nachgewiesen werden, die durch eine Analyse des Bleiformiats sicher erkannt wurde.

	Theorie.	Versuch.
Pb	69.69	69.63.

Krystallisirbare, nicht flüchtige organische Säuren konnten aus dem Destillationsrückstand nicht erhalten werden.

Reducirende Agentien sind auf Glyoxalin ohne alle Einwirkung. Weder in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, noch mit Zinn und Salzsäure konnte Wasserstoffaddition wahrgenommen

werden immer nur zog Aether aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit die unveränderte Base heraus. Versuche mit 60 pCt. Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von amorphen Phosphor im zugeschmolzenem Rohr ergaben rein negative Resultate.

Bemerkenswerth erscheint das Verhalten des Glyoxalins gegen salpetrige Säure.

Operirt man in aetherischer Lösung, so fällt ein Oel aus, welches abgehoben und vom Aether befreit, krystallisirte. Das Produkt gab sich als das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nitrat des Glyoxalins zu erkennen.

Wird dagegen das schwefelsaure Salz mit Kaliumnitrit, oder das chlorwasserstoffsäure mit Silbernitrit, in concentrirten Lösungen vermischt, so entsteht, zwar nur beim längeren Erwärmen, unter Gasentwicklung eine tief rothe bis braune Flüssigkeit, die beinahe zur Trockne abgedampft und dann mit absolutem Alkohol, zur Entfernung der mineralischen Salze, behandelt wurde. Auf Zusatz von Säuren tritt gelbe Färbung ein, bei Gegenwart von Alkalien wird die ursprüngliche rothbraune Farbe wieder hergestellt. Diese Nitrosoverbindung wäre somit als eine Säure anzusehen, deren Wasserstoffatom eines Austausches leicht fähig ist. In der That giebt die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit den schweren Metallsalzen folgende gefärbte, amorphe Niederschläge:

Quecksilberchlorid . . .	fleischfarbig
Silbernitrat . . . . .	kirschroth
Kupfervitriol . . . . .	roth
Bleiacetat . . . . .	roth
Zinkchlorid . . . . .	gelbroth

Das in kaltem wie kochendem Wasser unlösliche Silbersalz wird von concentrirter Salpetersäure gelöst und auf Zusatz von Wasser kirschroth ausgefällt, die wässrige Lösung ist silberhaltig, die Silberverbindung scheint hierbei einen Theil des Metalls zu verlieren. Mehrere untereinander nicht übereinstimmende Analysen machen es mir noch unmöglich für diese auffallenden Erscheinungen eine genügende Erklärung zu geben.

Grosses Interesse bietet das durch Einwirkung von Brom auf Glyoxalin erhaltene Produkt.

#### Einwirkung von Brom auf Glyoxalin.

Anfänglich arbeitete ich in aetherischer Lösung. 10 Gr. der Base wurden in 500 Cc. Aether gelöst und Brom zugefügt; jeder Tropfen Brom bewirkt Ausscheidung eines halb fest werdenden Oeles, das sich am Boden des Gefässes ansammelt.

Mit dem Bromzusatz wurde so lange fortgefahren, bis die Lösung eben gefärbt erschien, und das Einwirkungsprodukt so lange mit

Aether umgeschüttelt, bis nichts mehr aufgenommen wurde. Als in Aether unlöslich hinterbleibt ein in Wasser löslicher Syrup, der nach dem Schütteln mit AgCl mit Pt Cl<sub>4</sub> ein schön krystallisiertes Doppelsalz ergab, welches der Analyse unterworfen sich als das Platinsalz des Glyoxalins zu erkennen gab.

	Versuch.	Theorie.
Pt	35.75	36.01
C	13.15	13.13
H	1.95	1.82

Beim Eindampfen des Aethers hinterbleibt eine feste, gelb gefärbte Masse, die zur Reinigung unter Zusatz von Thierkohle mit Wasser gekocht wurde.

Aus der heissen Lösung krystallisirt in der Kälte ein Bromsubstitutionsprodukt in gut ausgebildeten seidenglänzenden Nadeln, die bei 214° unter Bräunung schmelzen.

Die Ausbeute betrug 75 pCt. der angewandten Glyoxalinmenge.

Zweckmässiger bromirt das Glyoxalin man in wässriger, nicht zu verdünnter Lösung; es entsteht ein hell brauner Niederschlag, der durch Auswaschen und Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle leicht rein zu erhalten ist; in den Mutterlaugen befindet sich das bromstoffsäure Salz.

Eine vollständige Analyse führte zu folgenden Werthen

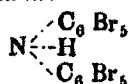
	Berechnet.	Gefunden.
C <sub>3</sub>	11.80	11.75
H	0.33	0.45
Br <sub>3</sub>	78.70	78.52
N <sub>2</sub>	9.18	9.34
	100.00.	

Das Tribromglyoxalin entsteht folglich aus dem Glyoxalin nach der Gleichung:



Die in kaltem Wasser so gut wie unlöslichen Nadeln werden von Alkohol leicht, von Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nur schwer aufgenommen. Sie lösen sich in den Alkalien und werden auf Zusatz von Mineralsäuren als amorphe, weisse Flocken unverändert ausgefällt. Auch in verdünnter Sodalösung löst sich das Tribromglyoxalin leicht als Natriumsalz. Das Tribromglyoxalin ist somit eine ausgesprochene Säure. Ausser der Blausäure ist dasselbe die einzige sauerstoff- und schwefelfreie organische Säure. Es ist dies um so be-

merkwürdiger, als selbst das von Merz u. Gesener (Ber. IX, 1512) entdeckte Dekabromdiphenylamin:



sogar in heisser Natronlauge unlöslich ist.

Sämmtliche Salze der Schwermetalle sind weiss, in Wasser schwer oder ganz unlöslich, diejenigen der Erd-Alkalien werden beim Kochen ihrer Lösungen zersetzt. Es wurde daher zur Analyse das Silbersalz dargestellt, welches ein weisses, unlösliches Pulver bildet und sich durch grosse Beständigkeit auszeichnet.

	Berechnet für	Gefunden.
	$\text{C}_3\text{AgBr}_3\text{N}_2$	
Ag	26.21	26.39

Mit den Jodalkylen bildet dasselbe wohlcharakterisirte Aetherarten.

#### Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf Tribromglyoxalinsäures Silber.

Gleiche Moleküle des Silbersalzes und mit Aether verdünntes Jodmethyl wurden am aufgerichteten Kühler einige Stunden erwärmt und von dem gebildeten Jodsilber die neue Aetherart abfiltrirt. Das gelbliche Produkt ward mit Wasserdämpfen überdestillirt, das Destillat mittelst Aether extrahirt und schliesslich einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Art erhält man das Methyltribromglyoxalin in schön ausgebildeten, perlmutterglänzenden, prismatischen Krystallen. Es ist in Wasser und Alkalien unlöslich, leicht in Alkohol und Aether und schmilzt bei 88—89°. Eine Brombestimmung ergab

	Berechnet für	Gefunden.
	$\text{C}_3\text{Br}_3\text{N}_2\text{CH}_3$	
Br	75.23	75.12.

In ganz derselben Weise konnte mittelst Jodäthyl der Aethyläther gewonnen und gereinigt werden; er krystallisirt in schönen, rhombischen Tafeln, schmilzt bei 61° und verhält sich Lösungsmitteln gegenüber ganz so wie die Methylverbindung.

	Berechnet für	Gefunden.
	$\text{C}_3\text{Br}_3\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$	
Br	72.07	72.27.

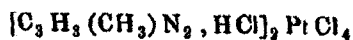
Der Gedanke lag nun nahe, zu versuchen, ob durch Reduction dieser Aetherarten man nicht zu den Homologen des Glyoxalins gelangen würde; das Experiment bestätigte vollkommen die gehegten Erwartungen.

#### Darstellung des Methylglyoxalins.

Wird Methyltribromglyoxalin in Alkohol gelöst, mehrere Stunden lang in der Wärme der Einwirkung von Natriumamalgam unterworfen,

so extrahirt Aether, aus der zuvor mit Wasser versetzten Lösung, einen stark alkalisch reagirenden Syrup, der, zur Reinigung, sauer gemacht, mit Aether ausgeschüttelt wurde. Aus dem alkalisch gemachten Rückstand zog Aether die reine neue Base als farbloses Oel heraus, deren zerfließliches salzsaures Salz mit Platinchlorid versetzt, sofort feine gelbe Nadeln lieferte, die durch einmalige Umkrystallisation aus Wasser und Auswaschen mit Alkohol leicht rein zu erhalten waren.

Der Formel



entsprechen folgende procentische Zahlen

	Theorie.	Versuch.
C	16.65	16.52
H	2.42	2.61
Pt	34.24	34.09.

#### Aethylglyoxalin.

Das aus dem Aethyläther auf gleiche Weise erhaltene, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol und Aether unlösliche chlorwasserstoffsäure Aethylglyoxalinplatinchlorid krystallisirt in gelblichen Prismen, dessen Pt-Bestimmung ergab:

	Berechnet für	Gefunden.
	$[\text{C}_2 \text{H}_3 (\text{C}_2 \text{H}_5) \text{N}_2, \text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4$ .	
Pt	32.98	32.86.

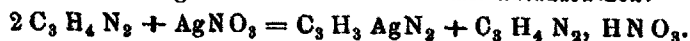
Beide freie Basen bilden Syrupe, die im Vacuum über Natronhydrat nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten. Siedepunktbestimmungen wurden einstweilen, wegen Mangel an Material, nicht ausgeführt.

#### Einwirkung von Silbernitrat auf Glyoxalin.

Salpetersaures Silber fällt Glyoxalin in wässriger Lösung als weissen, voluminösen, durch Umrühren körnig werdenden Niederschlag, der, mit Wasser ausgewaschen, sich durch die Analyse als Glyoxalin-silber von der Formel  $\text{C}_3 \text{H}_3 \text{AgN}_2$  zu erkennen gab.

	Berechnet für	Gefunden.
	$\text{C}_3 \text{H}_3 \text{AgN}_2$	
Ag	61.71	61.49
C	20.58	20.42
H	1.71	1.81.

Die Entstehung ist somit durch die Formel auszudrücken:



Das entstandene, schneeweisse, amorphe Produkt ist in kaltem Wasser unlöslich.

Mit quantitativer Ausbeute erhält man dies Salz, wenn man äquivalente Mengen von Glyoxalin und Silbernitrat in wässriger Lösung mit chlorfreier Natronlauge fällt.



Beim Eintragen des Silberglyoxalin in Chloracetyl findet Zersetzung statt, beim längeren Erwärmen ist keine weitere Einwirkung bemerkbar, und im von überschüssigem Chloracetyl befreiten Rückstand konnten durch Alkohol oder Aether nur geringe Spuren eines amorphen, flockigen, in warmem Wasser schmelzenden Produkts erhalten werden, das nicht näher untersucht werden konnte. Bei Destillation des Gemenges findet Zersetzung statt.

Die Alkyljodüre wirken auf Glyoxalinsilber schon in der Kälte ein, neben den nur in geringen Mengen entstehenden homologen Basen, die durch ihre krystallisierten Platindoppelsalze und deren Analysen sich als identisch mit den weiter oben besprochenen erwiesen, entsteht als Hauptprodukt eine in allen Lösungsmitteln unlösliche, amorphe, knetbare Masse, deren Untersuchung ich vorläufig unterliess. Die Analysen der so erhaltenen Platinsalze von Methyl- und Aethylglyoxalin ergaben:

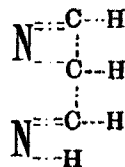
Aethylbase:

	Berechnet.	Gefunden.
Platin	32.98	32.82.

Methylbase:

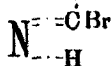
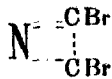
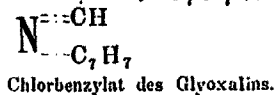
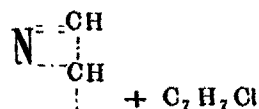
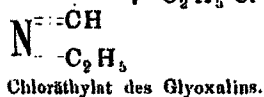
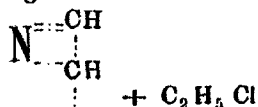
	Berechnet.	Gefunden.
Platin	34.24	34.07.

Fassen wir nun die bis jetzt erhaltenen Thatsachen zusammen, so fällt zunächst die grosse Indifferenz der Base gegen Chloracetyl, Essigsäureanhydrid und Chlorbenzoyl, gegenüber der Einwirkungen der Alkylchlorüre, des Broms, der Nitrite und schliesslich des Silbernitrats auf. Die leichte Substituierbarkeit eines Wasserstoffatoms macht die Annahme wahrscheinlich, dass das Glyoxalin eine Imidgruppe enthält und, gemäss der Einwirkung der Alkylhaloide, gleichzeitig Nitrilbase ist. Dieser Auffassung würde etwa die Formel



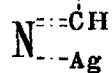
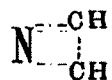
Ausdruck geben. Die Unfähigkeit des Glyoxalins, ein Acetylderivat zu geben, ist jedenfalls kein Beweis für die Abwesenheit der Imidgruppe, da die phenylirten Guanidine u. a. die gleiche Indifferenz zeigen.

Nehmen wir die obige Formel an, so müssen die von mir dargestellten Substanzen folgendermassen formulirt werden:

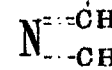
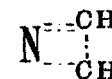


Tribromglyoxalinsäure.

[Die Formeln des tribromglyoxalinsäuren Silbers, Methyls und Aethyls ergeben sich hiernach von selbst.]



Silberglyoxalin.



Methyl- (resp. Aethyl-) Glyoxalin.

Mit Glycosin,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4$ , habe ich noch wenig Versuche gemacht. Ich habe nur gefunden, dass es mit Silbernitrat ein Doppelsalz von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4 + \text{AgNO}_3$  bildet und dass die Base die merkwürdige Eigenschaft hat, nicht nur in Säure, sondern auch in Natronlauge beim Kochen leicht löslich zu sein. Das Bromglycosin habe ich noch nicht rein erhalten.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.



## 356. C. O. Cech: Zur Charakteristik des Monochloracetanilids.

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

(Eingegangen am 10 Juli.)

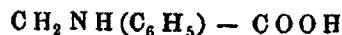
D. Tommasi<sup>1)</sup> stellte zuerst das Monochloracetanilid oder Phenylchloracetamid durch Einwirkung von Monochloracetylchlorid auf Anilin dar, und constatirte, dass der Schmelzpunkt dieses Körpers bei 97° liege.

Später wiederholte Hr. P. J. Meyer<sup>2)</sup> die Darstellung des Monochloracetanilids nach derselben Vorschrift und gewann eine Substanz, deren Zusammensetzung und Eigenschaften vollkommen identisch sind mit denen des Phenylchloracetamids Tommasi's, bis auf den Schmelzpunkt, der nach den Beobachtungen Meyer's bei 134.5° liegt.

Gelegentlich ihrer Untersuchungen über das Chloralcyanid haben neuerdings die HH. A. Pinner und F. Fuchs<sup>3)</sup> bei der Behandlung des Chloralacetylcyanids mit essigsanrem Anilin einen Körper erhalten, den sie auf Grundlage der Zusammensetzung, die sie ermittelten und der Eigenschaften, welche sie beobachteten, „vorläufig“ als Monochloracetanilid ansehen, obwohl sie den Schmelzpunkt desselben bei 84° fanden.

Da zwischen zweien der soeben citirten Schmelzpunktbestimmungen eine Differenz von fünfzig Graden vorliegt, D. Tommasi aber unter den Abkömmlingen der Essigsäure wiederholt Körper erhalten haben will, deren Schmelzpunkte<sup>4)</sup> ähnliche auffallende Unregelmässigkeiten aufweisen, so schien es erwünscht, festzustellen, welcher von den genannten Schmelzpunkten des Monochloracetanilids wirklich diesem Körper angehöre.

Diese Frage musste sich durch die Darstellung des Monochloracetanilids aus der Monochloressigsäure entscheiden lassen. Um den Körper auf dem angedeuteten Wege zu erhalten, ist es nothwendig beim Zusammenbringen der Säure mit Anilin, die Bildung des Phenylglycocolls



zu vermeiden.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 2, 19. Im Jahresbericht 1873, p. 699 ist Tommasi's Monochloracetanilid, erhalten durch Einwirkung von Chloracetylchlorür auf Anilin, als Phenylchloracetamin = N  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \\ (\text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}) \end{array} \right.$  charakterisirt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 1158.

<sup>3)</sup> Diese Berichte X, 1058.

<sup>4)</sup> Tommasi's, Oxyacetanilid soll Schmelzpunkte zwischen 65° und 115° haben, während dessen Oxyacetolluidid zwischen 70 und 180° schmilzt. (Jahresbericht 1874, p. 739.)

Bekanntlich erhielten Michaelson und Lippmann<sup>1)</sup> das Phenylglycocoll aus Monobromessigsäure und Anilin, Schultzen u. Nencki<sup>2)</sup>, während später P. J. Meyer<sup>3)</sup>, dasselbe durch Einwirkung von 2 Moleculen Anilin auf 1 Molecul Monochloressigsäure darstellt.

Um zu dem monochloressigsuren Anilin und daraus zu dem Anilid zu gelangen, wendet man gleiche Molecule Anilin und Säure an, welche unter starker Wärmeentwicklung sogleich zu einem gelben Krystallbrei erstarren. Wird dieses Anilinsalz einige Zeit mit Phosphorsäureanhydrid in einem Kölbchen erhitzt, so geht dasselbe durch Wasserverlust alsbald in das Monochloracetanilid über. Wird das Reactionsproduct mit Wasser ausgekocht und mit Thierkohle entfärbt, so scheidet sich aus der wässrigen Lösung beim Erkalten ein in feinen Nadeln oder Flocken krystallisirender Körper ab, der in Aether und Alkohol löslich, aus diesem Lösungsmittel mit Wasser in Flocken herausfällt.

Die chlorhaltige Substanz verbrennt auf dem Platinblech mit eigenthümlich penetrantem die Schleimhäute in höchstem Grade afficirendem Geruch. Mit Alkalien gekocht entwickelt sie Isocyanphenyl; sie sublimirt unzersetzt in langen schönen Nadeln, aus heissen wässrigen Lösungen krystallisirt sie in feinen Nadeln, und mehrmals unkrySTALLISIRT zeigt sie den Schmelzpunkt von 134°.

Ihre wässrigen und alkoholischen Lösungen verursachen ebenso, wie die während des Kochens sich entwickelnden Dämpfe sowohl auf der Schleimhaut als auf der Epidermis nachhaltiges Brennen — ohne jedoch Blasen zu ziehen, Eigenschaften die auch Hr. P. J. Meyer als ein Charakteristikum des Anilids hervorhob.

Aus dem Mitgetheilten ist ersichtlich, dass es ohne Schwierigkeit gelingt das Monochloracetanilid auch direct aus der Monochloressigsäure darzustellen, und es ergibt sich aus einer sorgfältigen Vergleichung der Eigenschaften dieses Körpers, mit der aus Monochloracetylchlorid und Anilin gewonnenen Substanz, dass beide Verbindungen identisch sind. Der Schmelzpunkt des Monochloracetanilids liegt demnach bei 134°.

Dieses Resultat stimmt auch sehr gut zu dem von Tommasi<sup>4)</sup> bezüglich des Monochloracetoluidids (Toluychloracetamids) erhaltenen. Den Schmelzpunkt dieser Körper fand Hr. P. J. Meyer bei 161.5°, während ihn Tommasi bei 162° fixirt, ein Ergebniss, welches er

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 189, 285.

<sup>2)</sup> Diese Berichte II, 570.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VIII, 1153.

<sup>4)</sup> Diese Berichte VI, 569.

fahrungsgemäss den gewöhnlichen Schmelzpunktdifferenzen zwischen Aniliden und Toluididen entspricht.

Die Darstellung des Monochloracetanilids aus dem Monochloracetamid dürfte ebenfalls ohne Schwierigkeiten gelingen.

**357. A. W. Hofmann: Ueber einen neuen Farbstoff.**

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

Gelegentlich einer vor einigen Monaten der Gesellschaft mitgetheilten Notiz über Zusammensetzung und Bildungsweise des Chrysoïdins habe ich bereits darauf hingewiesen, wie gross die Vortheile sind, welche die Farbenindustrie aus den Arbeiten von Griess zu ziehen vermag.

Durch den Nachweis, welchen wir seinen Forschungen verdanken, dass die Diazokörper Amine, Amide und selbst Phenole zu fixiren im Stande sind, ist der Weg zur Erzeugung einer fast endlosen Reihe neuer Körper gegeben, und da sich viele von den auf diese Weise entstehenden Verbindungen als Farbstoffe erweisen, — z. B. das Azodiphenyldiamin (Anilingelb) der HH. Griess und Martius, und das Chrysoïdin der HH. Caro und Witt, — so war in der That der Industrie ein Gebiet erschlossen, dessen Grenzen sich noch nicht übersehen lassen. Dass dieses Gebiet bereits mit Eifer bebaut wird, erhellt aus einigen Versuchen, die ich der Gesellschaft kurz mittheilen will.

Vor einigen Tagen übergab mir Hr. Martius, dessen Freundschaft mich stets *au courant* aller neuen Erscheinungen im Bereiche der tinctorialen Industrien erhält, mehrere noch unerforschte Farbstoffe, welche neuerdings in den Handel gebracht werden.

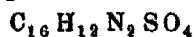
Einer dieser Körper stellt, wie ich ihn erhielt, ein hellroth gefärbtes, schwach krystallinisches Pulver dar, dessen Tinte an den feurigen Glanz des Jodquecksilbers erinnert; ein anderer, entschieden krystallinischer, besitzt eine glänzend violette Farbe, so dass man ohne nähere Untersuchung hätte glauben können, das pflanzlichfarbige Chromchlorid vor sich zu haben.

Die rothe Substanz ist das Natronsalz einer organischen Säure, welchem nicht unerhebliche Mengen von Thonerde beigemischt sind. Sie löst sich ziemlich reichlich in heissem Wasser, weniger leicht in heissem Alkohol mit tief braunrother Farbe; die Lösungen, welche ein schönes ins Rothe spielendes Orange färben, krystallisiren beim Erkalten. In Aether ist das Salz unlöslich. Das Salz verträgt eine ziemlich hohe Temperatur ohne sich zu zersetzen. Beim stärkeren Erhitzen bläht es sich gewaltig auf — fast wie die Pharaoschlangen — und hinterlässt schliesslich eine äusserst schwer verbrennliche Kohle.

Um die Säure zu gewinnen, wurde das Handelsproduct in siedendem Alkohol gelöst und die Flüssigkeit mit concentrirter Salzsäure

versetzt. Aus der tief violett gefärbten Lösung schieden sich beim Erkalten haarfeine, rothe Nadeln ab, denen hartnäckig eine Quantität Mineralsubstanz anhaftete. Nur durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Salzsäure gelang es schliesslich, die letzte Spur von feuerbeständiger Materie hinwegzuschaffen.

Der reine Farbstoff stellt schön braunrothe Nadeln dar, welche sich in Wasser ziemlich leicht, noch leichter in Alkohol lösen; in Aether ist er unlöslich. Die freien Alkalien sowohl wie das Ammoniak lösen ihn leicht mit brauner Farbe. Aus der letztgenannten Lösung wird der Farbstoff durch Säuren wieder in krystallinischem Zustande ausgeschieden. Die Flüssigkeit nimmt in diesem Falle eine tief violette Färbung an. Der Farbstoff enthält Stickstoff und Schwefel. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zu Zahlen, welche sich, unter Mitberücksichtigung der bei der Untersuchung des Silber- und Bariumsalses gewonnenen Werthe durch die Formel



ausdrücken lassen.

	Theorie.		Versuch.	
C <sub>16</sub>	192	58.53	58.36	—
H <sub>12</sub>	12	3.66	4.15	—
N <sub>2</sub>	28	8.54	—	—
S	32	9.76	—	9.52
O <sub>4</sub>	64	19.51	—	—
	328	100.00.		

Die wässrige Lösung des Farbstoffs liefert auf Zusatz von Silbernitrat ein in schönen ziegelrothen Nadeln krystallisirendes Silbersalz. Fällt man die ammoniakalische Lösung, so entsteht ein anderer Niederschlag von braunrother Farbe, der keine krystallinische Structur zeigt.

Die Analyse des bei 100° getrockneten rothen Silbersalses führte zu der Formel



welcher folgende Werthe entsprechen:

	Theorie.		Versuch.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C <sub>16</sub>	192	44.14	44.35	44.75	—	—	—
H <sub>11</sub>	11	2.53	3.11	3.32	—	—	—
Ag	108	24.83	—	—	—	24.95	25.41
N <sub>2</sub>	28	6.43	—	—	6.59	—	—
S	32	7.36	—	—	—	—	—
O <sub>4</sub>	64	14.71	—	—	—	—	—
	435	100.00.					

Die wässrige Lösung des Farbstoffs giebt auch mit löslichen Barium- und Calciumsalzen krystallinische Niederschläge. Die Barium-

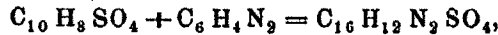
bestimmung in dem Bariumsalze ergab 16.85 pCt. Barium. Die Formel



verlangt 17.32 pCt. Barium.

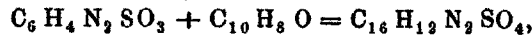
Die Interpretation der aus der Analyse des Farbstoffes abgeleiteten Formel bot keine Schwierigkeit. Es konnte nicht bezweifelt werden, dass hier ein ähnlich gebildeter Körper vorliege wie das Chrysoïdin. Hr. Griess hat bereits nachgewiesen, dass die Diazokörper ihre Verbindungsfähigkeit durch die Sulfogruppe nicht einbüßen, dass sie auch, wie bereits bemerkt, ausser Aminen Phenole fixiren können. Die Diazobenzolverbindung des Phenols hat bereits Hr. Griess selber dargestellt und über ähnliche Verbindungen desselben mit Naphtol und einigen zweisäurigen Phenolen wird Herr P. G. W. Typke, welcher dieselben in letzter Zeit eifrig studirt hat, in der Kürze berichten.

Ein Körper von der oben angegebenen Formel konnte daher entstanden sein durch Vereinigung von 1 Mol. Naphtolsulfosäure mit 1 Mol. Diazobenzol,



und diese Substanz konnte in zwei Modificationen aufgetreten sein, je nachdem man von der Sulfosäure des Alphanaphtols oder Betanaphtols ausgegangen war.

Oder aber es konnte sich eine Azosulfanilsäure mit einem der Naphtole verbunden haben,

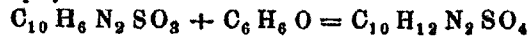


und es waren auch hier wieder mehrere Modificationen möglich.

Oder es konnte endlich Diazonaphtalin und eine der Phenolsulfosäuren,



oder Azonaphtylaminsulfosäure und Phenol



als Baumaterial verwendet worden sein.

Das zugänglichste Material schien das Diazobenzol und eine der Naphtolsulfosäuren zu sein. und in der That hat denn auch der Versuch alsbald ergeben, dass man bei der Einwirkung des Diazobenzols auf die Alphanaphtolsulfosäure in der That das neue Orange erhält.

Die Alphanaphtolsulfosäure wurde auf dem von Hrn. Schäffer<sup>1)</sup> angegebenen Wege, durch Digestion von Naphtol mit englischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhalten. Die Lösung des zunächst gebildeten Bleisalzes wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit und die Lösung der freien Säure nach dem Concentriren mit Natriumcarbonat gesättigt. Als die Lösung dieses Salzes mit einer Lösung von Anilinnitrat und von Kaliumnitrit vermischt wurde, entstand alsbald ein tiefrother Niederschlag von bemerkenswerther tinctorialer Kraft, aber noch unrein.

<sup>1)</sup> Schäffer, diese Berichte II, 93.

Um ihn zu reinigen, wurde er in Ammoniak gelöst, wobei harzige Materien zurückblieben. Mit Säuren wurde bereits eine reinere Substanz gefällt und nachdem man dieselbe mehrmals aus einer siedenden Mischung von Salzsäure und Alkohol umkrystallisirt hatte, wurden schliesslich die schönen haarfeinen Nadeln erhalten, welche aus dem Handelsproducte dargestellt worden waren.

Zum Ueberfluss wurden die Nadeln noch in das schön krystallisirte rothe Silbersalz verwandelt, dessen Analyse 24.96 pCt. Silber ergab; die Theorie verlangt 24.83.

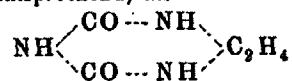
Ich will diese Notiz nicht schliessen, ohne zu erwähnen, wie sehr ich Hrn. Dr. Oscar Döbner, der sich mit Vorliebe dem Studium der tinctorialen Chemie gewidmet hat, für seine sachkundige Hülfe bei Ausführung der beschriebenen Versuche zu bestem Danke verpflichtet bin.

## Correspondenzen.

358. H. Schiff, aus Turin, 30. Juni 1877.

G. Dal Sie (Accad. dei Lincei, p. 151) hat den Pflanzentalg, Piney-talg, untersucht, welcher erhalten wird, indem man die Früchte von *Vateria indica* (Malabar) mit Wasser auskocht. Dieser Talg bildet eine gelbgrüne Masse, welche bei 30° schmilzt und einen Harzgeruch verbreitet. Die Dichte beträgt 0.9102 bei 9.4°. Der Talg reagirt sauer und wird leicht verseift. Er besteht aus unverbundenen Fettsäuren und enthält 75 Th. Palmitinsäure auf 25 Th. Oelsäure. Schweflige Säure und andere zur Entfärbung von Fetten vorgeschlagene Mittel verändern den Talg nicht, nur Chlor bewirkt eine tiefer eingreifende Veränderung. Kurzes Kochen mit Salpeterlösung, welcher Schwefelsäure zugesetzt worden, bewirkt Entfärbung. Der Farbstoff verschwindet auch, wenn die zertheilte Masse an der Luft dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wird. Die daraus verfertigten Kerzen brennen besser, als die aus gewöhnlichem Talg bestehenden und verbreiten beim Ausblasen keinen Geruch.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über Harnstoffcondensationen mittelst Aldehydresidua hatte ich Liebig und Wöhler's Trigensäure, ihrer Bildungsweise entsprechend, als



betrachtet, d. h. als Triyansäure, worin CO durch C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ersetzt ist. Von jener Formel ausgehend hat Robert Schiff (Accad. dei Lincei, p. 144) versucht, Trigensäure durch directe Einwirkung von Aldehyd

auf Biurat bei  $110^{\circ}$  zu erhalten, was indessen nicht gelungen ist. Es tritt Ammoniak aus<sup>1)</sup> und die Einwirkung desselben auf den Aldehyd bewirkt die Bildung von Oxyaldinen.

G. Polli (Mailand) theilt in seinen *Annali di Chimica applicata alla medicina* Erfahrungen über die antiseptischen Wirkungen der Borsäure mit, nach Untersuchungen, welche theils von ihm selbst, theils auf seine Veranlassung in grösseren Spitälern angestellt wurden. Bezüglich der Aufbewahrung von Bier, Milch, Eier,<sup>2)</sup> Urin und von defibrinirtem Blut, wurden stets unter den gleichen Verhältnissen Vergleichsversuche mit alkalischen Sulfiten und mit Phenol angestellt und hierbei zeigte sich die Borsäure viel wirksamer als die Sulfiten und etwa eben so wirksam wie das Phenol. Auch zur Desinfection von Wunden und als Desodorationsmittel kann Borsäure mit Vortheil angewandt werden. Betreffs der Einführung in den Organismus bei miasmatischen Krankheiten, war zunächst die Unschädlichkeit der Borsäure bei längerem Genuss derselben festzustellen. Acht Personen konnte während 45 Tagen je zwei Gramm Borsäure täglich, und während 23 Tagen je 4 Gramm täglich, in Milch gelöst, gegeben werden, ohne dass sich das geringste anomale Symptom gezeigt hätte. Der während der Versuchszeit von den betreffenden Personen gelassene Urin erhielt sich lange Zeit sauer und ohne jedes Anzeichen von Zersetzung. Auch diabetischer Harn konnte mittelst Borsäure längere Zeit unverändert aufbewahrt werden.

E. Paternò (Gazz. chim.) hatte früher aus dem ätherischen Auszug von *Zeora sordida* neben Usninsäure noch zwei, als Zeorin und Sordidin bezeichnete Körper erhalten. Bei einer späteren Verarbeitung von etwa 20 Kgr. Flechten konnten nur einige Gramme dieser Nebenprodukte erhalten werden. Bei mehrmaligem Umkrystallisiren des Sordidins aus Alkohol und Benzin und Waschen mit Aether und Chloroform, ergab sich jetzt, dass jene Substanz ein Gemenge war von Zeorin und einer bei  $210^{\circ}$  schmelzenden, wohlkrystallisirten Substanz, welche jetzt als Sordidin zu bezeichnen ist. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{13}H_{10}O_8$ ; sie krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln oder Blättern, welche ohne Zersetzung flüchtig sind, sich in Benzin und Alkohol ziemlich leicht, in Aether und Chloroform wenig lösen. Beim Erhitzen mit Kalilauge verwandeln sie sich in eine krystallinische Verbindung, welche sich oberhalb  $250^{\circ}$  ohne Schmel-

<sup>1)</sup> Wahrscheinlich unter Bildung von sog. cyanursäurem Harnstoff. — Nach meinen früheren Erfahrungen kann die Verkettung von zwei  $NH_2$ -Gruppen, welche in demselben Molekül an zwei verschiedene CO-Gruppen gebunden sind, durch directe Einwirkung von Aldehyd auf das Diamid nicht erreicht werden. H. S.

<sup>2)</sup> Es ist mir bekannt, dass die Conservirung von Eidotter mittelst Borsäure nach der von A. Herzen für die Aufbewahrung von Fleisch empfohlenen Methode bereits seit einigen Jahren Eingang in die Industrie gefunden hat und sich selbst bei der Hitze des Florentiner Sommers aufs Beste bewährt.

zung zersetzt. Das Zeorin wird beim Erhitzen mit Kalilauge nicht verändert.

A. Funaro (Gazz. chim.) hat fünf verschiedene Methoden zur Trennung und quantitativen Bestimmung von Eisen und Mangan verglichen und hat gefunden, dass die Trennung mittelst Ammoniumbenzoat oder -succinat am raschesten und sichersten zum Ziele führt. Er empfiehlt die zur Fällung anzuwendenden Lösungen der Ammoniumsalze mit den betreffenden Säuren zu sättigen. Es werde hierdurch um so erfolgreicher vermieden, dass etwa der Eisenniederschlag Mangan mit sich niederreisse.

G. Mazzara (Gazz. chim.) hat die Nitroverbindung des Paroxybenzaldehyds ( $C_6H_3(NO_2).OH.CHO$ ) dargestellt, indem er den nach der Methode von Reimer und Tiemann bereiteten krystallisirten Aldehyd mit  $1\frac{1}{2}$  Theilen Salpetersäure von 1.20, mit der 5fachen Wassermenge verdünnt, erwärmt. Das stark gefärbte Rohprodukt wird unter Anwendung von Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält dann lange, gelbliche Nadeln, welche bei etwa  $140^\circ$  schmelzen, sich in Alkohol und in heissem Wasser, aber nur wenig in Aether, Chloroform und Benzin lösen. Mit den Wasserdämpfen ist die Nitroverbindung nur schwer flüchtig. Mit Eisenchlorid giebt ihre wässrige Lösung eine röthliche Färbung. Sie hat die Eigenschaften einer Säure und zerlegt die Carbonate mit Leichtigkeit. Ausser der Nitroverbindung selbst wurden noch analysirt:

das Kaliumsalz  $C_6H_3.CHO.NO_2.OK + H_2O$  und

das Silbersalz  $C_6H_3.CHO.NO_2.OAg$ .

Ersteres krystallisirt aus Wasser in goldgelben Tafeln, welche das Krystallwasser bereits bei  $70^\circ$  abgeben. Das Silbersalz wurde durch Silbernitrat aus der Lösung der Kaliumverbindung als gelber Niederschlag erhalten. Kupfersulfat bewirkt in der Lösung des Kaliumsalzes einen grünlichen Niederschlag. Wird derselbe mit der Flüssigkeit gekocht und diese dann filtrirt, so krystallisirt aus dem erkalteten Filtrat unverbundener Nitroparoxybenzaldehyd.

G. Papasogli und A. Poli empfehlen das Verhalten der Aepfelsäure zu Chromsäuremischung zur vorläufigen Erkennung dieser Säure, resp. zur Unterscheidung von Bernsteinsäure und Citronensäure. Versetzt man eine auch sehr verdünnte wässrige Lösung von Aepfelsäure mit etwas Schwefelsäure und Kaliumdichromat, so erfolgt beim Erhitzen Reduction der Chromsäure, indem sich zugleich ein eigenthümlicher Geruch nach überreifen Früchten entwickelt. Citronensäure reducirt unter diesen Verhältnissen die Chromsäure, ohne dass jener Geruch auftritt, während bei Bernsteinsäure weder das eine noch das andere erfolge.

Bei Prüfung früherer Angaben von Battancier hat G. Pellagri (Gazz. chim.) gefunden, dass ein Kohlensäurestrom aus Jodkalium



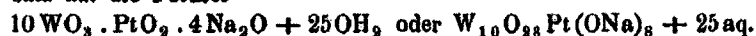
Jodwasserstoff entbindet und dass aus einer Mischung von Jodkalium und von Kaliumjodat auch im Dunklen Jod frei gemacht wird. Das directe Sonnenlicht könne aber aus Jodkaliumlösung Jod entbinden, ohne dass dabei etwa Kohlensäure oder Ozon mitwirke. Dies könne auch bei der Färbung des Ozonoskoppapiers von Einfluss sein.

G. Pellagri (Gazz. chim.) beschreibt das folgende Verfahren zur Entdeckung von sehr geringen Mengen von Morphin. Die nöthigen Falls bei gelinder Wärme getrocknete Substanz wird in concentrirter Salzsäure gelöst und nach Zusatz einer geringen Menge von reiner concentrirter Schwefelsäure auf dem Oelbad bei 100—120° abgedampft. Es entsteht dann eine Purpurfärbung, welche selbst bei Gegenwart von sich verkohlenden Substanzen leicht zu erkennen sei. Nach dem Verdampfen der Salzsäure füge man eine neue Menge derselben zu, neutralisire mit Natriumbicarbonat, worauf eine an der Luft sich nicht verändernde, violette Färbung hervortrete, welche an Aether nichts abgibt. Auf Zusatz von wenigen Tropfen einer concentrirten Lösung von Jod in Jodwasserstoff gehe das Violett in Grün über und die grüne Substanz sei dann in Aether mit Purpurfarbe löslich. Die Reaction beruht auf Bildung von Apomorphin, welches in der That dieselben Erscheinungen zeigt. Auch Codein gebe dieselbe Reaction, könne aber durch Aether vom Morphin getrennt werden. Brucin, in gleicher Weise behandelt, gebe beim Neutralisiren mit Natriumbicarbonat eine blaue Färbung, welche auf Zusatz von Jod in eine rothe übergehe. Letztere Reaction sei übrigens nicht sehr empfindlich.

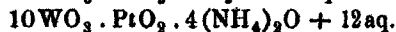
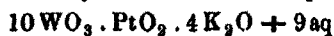
359. W. Gibbs, aus Amerika, 15. Juni 1877.

Ueber complexe anorganische Säuren. Ich habe die Resultate von Mari'gnac über Silicowolframsäure zu verallgemeinern versucht und bin zu interessanten Ergebnissen gelangt. Kocht man ein saures wolframsaures Salz mit Platinoxidhydrat,  $Pt(OH)_4$ , so löst sich letzteres ziemlich leicht auf und man erhält das alkalische Salz einer neuen Säure, die ich als Platinwolframsäure bezeichnen werde. Die Salze dieser Reihe entsprechen in fast jeder Beziehung denen des „Acide silico-deci-tungstique“ von Mari'gnac und ich habe bis jetzt blos die Verbindungen dieser Reihe erhalten. Geht man von einem sauren wolframsauren Natron aus, so bekommt man eine grünliche Auflösung, welche bei Concentration roth wird und endlich grosse und schöne, olivengrüne Krystalle absetzen lässt. Diese Krystalle stellen das Natronsalz der neuen Reihe dar. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und giebt mit den Salzen der schwereren Metalloxyde natürliche flockige oder undeutlich krystallinische Niederschläge. Ebenso verhält

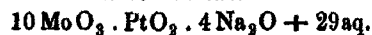
sich die Lösung zu den Salzen der höheren Alkaloide. Das Natronsalz hat die Formel



Es giebt aber ein zweites isomerisches oder metamerisches Natronsalz, welches sich in grossen, honiggelben, diamantglänzenden Krystallen ausscheidet und den Ausgangspunkt einer zweiten Reihe bildet. Ich habe auch die Kalium- und Ammoniumsalse der zweiten oder gelben Reihe analysirt. Sie haben respective die Formeln



Hierbei muss ich aber ausdrücklich bemerken, erstens, dass, möglicher Weise die angegebenen Formeln verdoppelt werden müssen und zweitens, dass die Grenze der Basicität wahrscheinlich etwas höher ist, denn die angeführten Salze zeigen alle drei eine sehr deutliche saure Reaction. Ich erwarte natürlich auch saure Salze und diese sollten beim gelinden Glühen Pyrosalze liefern. Was die Isomerie der gelben und grünen Reihen betrifft, so wird man sich erinnern, dass Marignac zwei isomerische Silicowolframsäuren erhielt. Diese enthalten aber zwölf Moleküle Wolframoxyd anstatt zehn. Saures molybdänsaures Natron, mit Platinoxidhydrat gekocht, liefert ebenfalls eine grüne Auflösung, welche bernsteingelbe, tafelförmige Krystalle des platinmolybdänsauren Natrons abscheidet. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und giebt Niederschläge mit den Salzen der Alkaloide und der schweren Metalle. Das Silbersalz ist blass grünlich und krystallinisch. Das Natronsalz hat die Formel

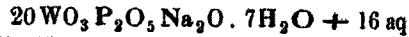


Platinwolframsäure und Platinmolybdänsäure lassen sich aus den entsprechenden Silbersalzen durch Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure darstellen. Sie sind alle beide grünlich oder gelbgrün und krystallinisch. Ich habe ein zweites Natronsalz der Platinmolybdänsäure erhalten, welches wahrscheinlich mit dem eben beschriebenen isomerisch ist.

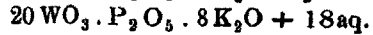
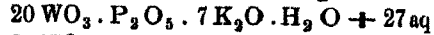
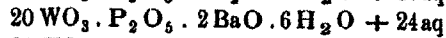
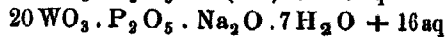
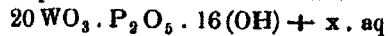
Es ist meine Absicht, die oben erwähnten Resultate soweit wie möglich zu verallgemeinern. Es steht zu erwarten, dass die Hydrate der anderen Platinmetalle,  $\text{I}_2(\text{OH})_4$ ,  $\text{Ru}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Os}(\text{OH})_4$  ähnliche Verbindungen bilden werden. Nicht minder wahrscheinlich scheint es, dass die Hydrate, welche dem Kieselhydrat am nächsten stehen,  $\text{Z}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  und selbst  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , sich auf eine ähnliche Weise verhalten werden.

Phosphorwolframsäure. Scheibler entdeckte vor etwa fünf Jahren zwei verschiedene Phosphorwolframsäuren und gab dafür Formeln, die er nur als vorläufige betrachtete. Da er aber seit der Zeit nichts weiteres über den Gegenstand herausgegeben hat, so habe ich

es für erlaubt gehalten, auch diese Säuren in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen. Zur Bereitung der Säuren habe ich aber vorgezogen, neutrales wolframsaures Natron,  $\text{WO}_3\text{Na}_2 + 2\text{OH}_2$ , mit phosphorsaurem Natron,  $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} + 12\text{OH}_2$ , zu mischen und der Lösung Salpetersäure bis zur sauren Reaction zuzufügen. Setzt man dann eine bedeutende Menge Salpetersäure zu, so scheidet sich eine kleine Quantität eines unlöslichen Natronsalzes ab. Dampft man die Lösung ab, so erhält man Krystalle von salpetersaurem Natron und dann prächtige Krystalle eines sehr sauren Natronsalzes, dem wahrscheinlich die Formel



zukommt. Ist die Menge der Salpetersäure sehr gross, so kann man auch eine grössere oder kleinere Menge der krystallisirten Phosphorwolframsäure erhalten, aber die Zersetzung des Natronsalzes ist gewöhnlich nicht vollkommen. Das Natronsalz bildete den Ausgang meiner Untersuchungen. Ich habe bis jetzt nur die Salze der Säure, welche 20 Moleküle Wolframoxyd enthält, studirt. Folgende Formeln stellen meine hauptsächlichsten Resultate dar:



Das 8 atomige Kaliumsalz ist vollkommen neutral, alle anderen mehr oder weniger sauer. Die Säure krystallisirt in grossen, wasserhellen, farblosen und glänzenden Octaedern, die aber sehr leicht effloresciren. Das 7 atomige Kaliumsalz erscheint in farblosen Prismen und krystallisirt sehr gut aus heissen Lösungen. Das 8 atomige Kaliumsalz ist wenig auflöslich und ebenfalls farblos. Aus diesen Formeln ersieht man, dass in der Säure die Basicität nicht durch die Phosphorsäure bestimmt wird, wenigstens nicht durch diese allein. Das 8 atomige Kaliumsalz zeigt, soweit meine Erfahrung geht, die Grenze der Basicität an, aber es ist wohl zu früh, über diesen Punkt ein Urtheil auszusprechen. Ich habe wie gesagt noch nicht die zweite Phosphorwolframsäure studirt, habe aber verschiedene neue Säuren der oben angeführten Reihe entdeckt. Arsenwolframsäure,  $20\text{WO}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot (\text{OH})_{16}$ , kann man wie die entsprechende Phosphorwolframsäure erhalten.

Die Salze dieser Reihe ähneln denen der Phosphorreihe sehr stark. Operirt man mit oxyfluorwolframsaurem Natron,  $\text{WF}_4\text{O}_2\text{Na}_2$ , und schwefelsaurem oder arsensaurem Natron, so bekommt man zwei neue Säuren, welche Fluor enthalten. Man erhält ebenfalls neue Säuren, wenn man oxyfluorarsensaures Kalium,  $\text{AsOF}_4\text{K}$ , mit gewöhn-

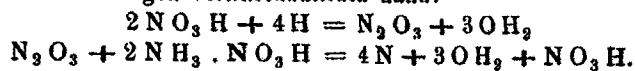
lichem wolframsauren Natron oder auch mit dem Oxyfluorsalz zusammenbringt. Ich habe angefangen, meine Resultate noch weiter auszudehnen durch Anwendung anderer, dem phosphorsauren Natron analoger Salze und habe schon ganz klare Andeutungen der Existenz einer Vanadwolframsäure und einer Antimonwolframsäure. Möglicherweise werden Niob- und Tantalsäure ähnliche Verbindungen eingehen. Es ist meine Absicht auch die Phosphormolybdänsäure von Dehay zu studiren, besonders mit Rücksicht auf die Vertretung der Phosphorsäure durch andere Säuren und auf die Grenze der Basicität. Die Anzahl der complexen anorganischen Säuren verspricht eine sehr grosse zu sein. Ihr Studium wird hoffentlich Licht über die Molekulargewichte anorganischer Verbindungen verbreiten. Ich halte es zum Beispiel für möglich, dass die wahre Formel der bekannten  $\frac{2}{3}$ -Salze,  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{WO}_3$  und  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3$ ,

$20\text{WO}_3 \cdot \text{WO}_3 \cdot 9\text{Na}_2\text{O}$  und  $20\text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_3 \cdot 9\text{Na}_2\text{O}$  geschrieben werden muss und werde diese Frage speciell zu beantworten versuchen.

Ueber die Bereitung des Stickstoffs. Man findet in allen Lehrbüchern eine Methode zur Stickstoffbereitung, welche auf der Zersetzung des salpetrigen Ammoniaks beruht. Diese Methode ist aber in der Praxis werthlos, weil man vollkommen reines Salz anwenden muss und weil selbst bei der Zersetzung eines reinen Salzes, dessen Bereitung sehr mühsam ist, Spuren von Stickoxyd  $\text{N}_2\text{O}_3$  fast unvermeidlich sind. Mischt man eine Lösung von käuflichem salpetrigen sauren Natron  $\text{NO}_2\text{Na}$  mit einer Lösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Ammoniak, so entsteht in der alkalischen oder neutralen Lösung fast gar keine Zersetzung. Setzt man ein wenig Essigsäure zu, so entsteht ein Aufbrausen, aber der frei werdende Stickstoff enthält eine bedeutende Menge des Oxyds. Man vermeidet diesen Uebelstand vollständig dadurch, dass man dem Gemenge der beiden Salzlösungen eine starke Auflösung von saurem, chromsauren Kali  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zusetzt, bis das freie Alkali neutralisirt und ein ziemlich grosser Ueberschuss des chromsauren Salzes vorhanden ist. Dann erwärmt man das Ganze und erhält reinen Stickstoff unter Aufbrausen so leicht wie Kohlensäure. Enthalten aber die angewandten Salze Chlor, selbst in geringen Mengen, so hat der Stickstoff einen eigenthümlichen Geruch, ganz ähnlich dem Geruch, den man erhält bei der Mischung von Chlorkalk mit der Lösung eines Ammoniaksalzes. In diesem Falle ist es nur nöthig, den Stickstoff mit Kali- oder Natronlösung zu waschen, um ihn vollkommen rein zu erhalten.

Das saure chromsaure Kali hat den doppelten Zweck als Säure zu wirken und das entwickelte Stickstoffoxyd  $\text{N}_2\text{O}_3$  in Salpetersäure zu verwandeln. Die Bereitung des Stickstoffs nach dieser Methode ist einer der leichtesten Prozesse der Chemie. Ich habe in einem

früheren Bericht an die Gesellschaft eine neue galvanische Kette beschrieben, welche sich von der Bunsen'schen Kette dadurch unterscheidet, dass man eine gesättigte Lösung von salpetersaurem Ammoniak in Salpetersäure von 1.4 anstatt der Säure allein anwendet. Wenn man nun eine solche Lösung der Elektrolyse unterwirft, so erhält man an der einen Platinelektrode Stickstoff, an der anderen Sauerstoff, und zwar beide in reinem Zustande. Der Stickstoff ist natürlich das Produkt einer secundären Zersetzung, die man durch folgende Gleichungen veranschaulichen kann:



Hr. C. Loring Jackson und Hr. Woodbury Lowery haben der „American Academy of Arts and Sciences“ eine Abhandlung vorgelegt über „Parabrombenzyl-Verbindungen“. Hr. C. L. Jackson las auch über „substituirte Benzylbromide“. Endlich haben die HH. C. L. Jackson und C. H. Mabery eine Abhandlung über „Parajodbenzylverbindungen“ derselben Akademie präsentirt. Specielles über diese Gegenstände werden die genannten Herren nächstens der deutschen chemischen Gesellschaft mittheilen.

Cambridge, Mass., am 15. Juni 1877.

### 360. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

#### I. Monatsberichte der Kgl. Preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

(Aprilheft.)

- Hofmann. Zur Kenntniss der Xylidine. S. 45 bis 56.  
 Derselbe. Oxydation aromatischer Acetamine mittelst Kaliumpermanganat. S. 56 bis 61.  
 Derselbe. Zur Kenntniss des Chrysoïdins. S. 62 bis 68.

#### II. Zeitschrift für analytische Chemie.

(6. Jahrg., 3. Heft.)

- Eder, Joseph Maria. Ueber einige Methoden der Bestimmung der Salpetersäure. S. 267.  
 Classen, Alexander. Quantitative Bestimmung des Mangans durch Fällung als Manganoxalat. S. 315.  
 Derselbe. Zur Trennung des Mangans von Kalk. S. 318.  
 Derselbe. Ueber die Abscheidung des Mangans als wasserfreies Sulfür. S. 319.  
 Cech, Dr. C. O. Digestionsofen, Apparat zum Erhitzen von Substanzen in zugeschmolzenen Glasröhren unter erhöhtem Druck für analytische und synthetische Operationen. S. 320.  
 Leeds, Prof. Albert R. Neue Methode der Eisenoxydulbestimmung in Silicaten, welche in den gewöhnlichen Mineralsäuren unlöslich sind. S. 323.  
 Mohr, Fr. Alkalimetrische Phosphorsäurebestimmung nach Stolba. S. 326.

- Moddermann, Dr. R. S. Tjaden. Ueber die Eigenschaften der normalen Bierbestandtheile, welche nach den Methoden Stas-Otto und Dragendorff ausgeschüttelt werden. S. 328.
- Luck, Dr. E. Ein neuer Indicator zur Titrirung von Alkalien und Säuren. S. 332.
- Binder, Otto. Verunreinigung der käuflichen Oxalsäure. S. 334.
- Krämer, C. Zur Trennung des Mangans von Eisen. S. 334.
- Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.
- Fresenius, R. Methode zur Bestimmung des Kupfers und Schwefels in kupferhaltigen Schwefelkiesen und den daraus resultirenden Abbränden und aus-gelagten Abbränden. S. 335.

### III. Verhandlungen des Vereins für Gewerbefleiß.

VI. Heft, Juni.

- Ueber die Behandlung von Gipsabgüssen behufs deren Erhaltung. — Drei gekrönte Preisbewerbungen. Vom kön. preuss. Ministerium der geistlichen, Unterrichts- und Medicinal-Angelegenheiten mitgetheilt. S. 375.

### IV. Comptes rendus.

No. 26.

- Berthelot. Sur la chaleur dégagée par les combinaisons dans l'état gazeux; acides anhydres et eau. P. 1467.
- Berthelot. Sur l'équivalent des composés organiques. P. 1472.
- Cloizeaux, des. Sur une nouvelle anthophyllite de Bamle, en Norwége. P. 1473.
- Coquillion, J. Sur la dissociation des carbures au moyen du fil de palladium et sur le rapprochement de ces faits avec les actions de présence ou phénomènes catalytiques. P. 1503.
- Carnot, Ad. Sur le dosage de la potasse. P. 1504.
- Guignet. Sur le fer nickelé de Sainte Catherine au Brésil. P. 1507.
- Richet, Ch. De la recherche des acides libres du suc gastrique. P. 1514.

Tome LXXXV, No. 1.

- Berthelot. Recherches sur le chloral anhydre et sur son hydrate S.
- Troost, L. Sur la vapeur de l'hydrate de chloral. P. 32.
- Lemoine, G. Dissociation de l'acide iodhydrique gazeux en présence d'un excès de l'un des éléments. P. 34.
- Clermont, de, Ph. et Guiot, H. Sur la dissociation des sels ammoniacaux en présence des sulfures métalliques. P. 37.
- Landolph, F. Sur l'emploi du fluorure de bore comme agent déshydratant. P. 39.
- Raoult, F. et Breton, H. Sur la présence ordinaire du cuivre et du zinc dans le corps de l'homme. P. 40.
- Lévy, A. Sur le dosage en poids de l'ozone atmosphérique. P. 42.

### V. Bulletin de la Société chimique de Paris.

T. XXVIII, No. 1.

- Noelting, E. et Boas-Boasson, J. Recherches sur les amines aromatiques.
- Weil, Frédéric et Jean, Ferdinand. Note sur une céruse jaunissant les huiles.
- Jean, Ferdinand. Note sur les Quebracho, nouvelle matière tannifère.

### VI. Gazzetta chimica italiana.

Fasc. VII.

- Pisati, G. Sulla dilatazione, la capillarità e la viscosità del solfo fuso. P. 337.
- Balbiano, L. Intorno ai solfoacidi della butilbenzina normale. P. 343.
- Schiff, U. Una reazione colorata dell'urea. P. 348.
- Schiff, U. Intorno ad una urea acetilenica. P. 351.
- Schiff, U. Una decomposizione particolare dell'etere borico. P. 356.
- Barilari, S. Alcune ricerche sulla produzione dei salicilati di ferro. P. 358.

- Paternò, E. e Spica, P. Sulla propil-isopropil-benzina e sugli acidi propil-benzoico ed omotereftalico, prodotti della sua ossidazione. P. 361.  
Arata, N. Nota sopra la cera contenuta nelle foglie dell'Ilex Parag. P. 366.

### VII. Journal der russischen chemischen Gesellschaft.

No. 6.

- Wreden, J. Ueber die Hydrogenisation des Benzols und seiner Homologen. S. 242.  
Letny, A. Ueber die Nebenprodukte bei der Fabrikation des Leuchtgases durch Destillation von Holz und von Naphta. S. 269.  
Orlowsky, H. Synthese der Aethenyltricarbonsäure. S. 276.  
Markownikoff, W. Ueber einige Derivate der normalen Brenztraubensäure. S. 288.  
Gustavson, G. Einwirkung von Brom auf Cymol in Gegenwart von Aluminiumbromür. S. 287.  
Lissenko, K. Ueber die Wärmecapazität der Naphta. S. 291.

### VIII. Journal of the Chemical Society.

June.

- Humpidge, T. S. On the Coal-gas of the Metropolis. P. 621.  
Thorpe, T. E. On the Theory of the Bunsen Lamp. P. 627.  
Shaw, F. W. and Carnelli, Thomas. On the Influence exerted by Ammonium Sulphide in preventing the Action of various Solutions on Copper. P. 642.  
Pattison Muir, M. M. On certain Bismuth-compounds. P. 645.  
Pattison Muir, M. M. Additional Note on a Process for Estimating Bismuth Volumetrically. P. 658.  
Pattison Muir, M. M. On the Solvent Action of various Saline Solutions on Lead. P. 660.  
Schunck, Edward and Roemer, Hermann. Notes on Madder Colouring Matters. P. 665.

### IX. Le Moniteur scientifique.

Juillet.

- Bert, P. De l'emploi de l'oxygène à haute tension. P. 684.  
Noelting et Boisson. Recherches sur les amines aromatique. P. 693.  
Hesse, O. Contribution à la connaissance des écorces de quinquina. P. 696.  
Kingzett, Ch. T. Sur l'oxydation partielle des huiles essentielles (4<sup>e</sup> partie). P. 709.  
Kingzett. Sur les désinfectants antiseptiques. P. 725.  
Les derniers progrès de l'industrie chimique (suite des Rapports d'Hofmann).  
Scheibler, Dr. C. L'industrie de l'amidon. P. 737.  
Kraemer, Dr. L'acide acétique. Berlin. P. 737.  
Meyerstein. Sténochromie. — Nouveau procédé pour imprimer plusieurs couleurs à la fois. P. 758.  
Jean, Ferdinand. Sur le dosage rapide de la potasse et de la soude. P. 765.  
Sur un appareil utilisable pour les évaporations. P. 766.  
Sur une céruse jaunissant les huiles. P. 766.  
Perroy, Ad. Sur la préparation de l'acide perchlorique. P. 767.  
Silva. Action de quelques alcools monoatomiques sodés sur le camphre bromé. P. 767.

## Berichtigungen.

- Heft 12, Seite 1237, Zeile 1 v. o. lies: „folgenden“ statt „vorigen“.  
 - - 1240, - 13 v. u. lies: „160“ statt „166“.  
 - - 1241, - 3 v. o. lies: „vorige“ statt „nachfolgende“.  
 - - 1242, - 7 v. o. lies: „Schwefelkohlenstoff“ statt „Schwefel-  
 wasserstoff.“  
 - 1242, - 10 u. 13 v. u. lies: „Schwefelkohlenstoff“ statt „Schwefel-  
 wasserstoff“.

---

Nächste Sitzung: Montag, 23. Juli 1877.





## Sitzung vom 23. Juli 1877.

Vorsitzender: Herr A. W. Hofmann, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende begrüsst die in der Sitzung anwesenden auswärtigen Mitglieder, Herrn Dr. A. Semper aus Mailand und Herrn E. J. Hallock aus New-York.

Der Vorsitzende erinnert daran, dass der Vorstand in seiner Sitzung vom 8. Juli eine Jury zur Beurtheilung der in Folge seines Concurrenz-Ausschreibens eingelaufenen Probe-Register ernannt habe. Man hatte sich zunächst dahin geeinigt, dass die aus fünf Beurtheilern zu bildende Jury aus drei auswärtigen und zwei einheimischen Vorstandsmitgliedern bestehen solle und es hatten bei der darauf folgenden Wahl von Auswärtigen die

Herren A. Baeyer, A. Kekulé und Lothar Meyer, von Einheimischen die

Herren C. Liebermann und H. Wichelhaus

die Stimmenmehrheit auf sich vereinigt. Heute habe er die Genugthuung der Gesellschaft mittheilen zu können, dass die Genannten sämmtlich die auf sie gefallene Wahl bereitwilligst angenommen hätten und dass somit die sichere Gewähr einer raschen und erspriesslichen Erledigung dieser Angelegenheit gegeben sei, welche den Interessen sowohl der Bewerber als auch der chemischen Gesellschaft in gleicher Weise Rechnung tragen werde. Noch wolle er bemerken, dass nicht weniger als neunundzwanzig Concurrenz-Arbeiten eingelaufen seien, welche, was Zweckmässigkeit der Anordnung, Reichhaltigkeit des Inhalts und Sorgfalt der Ausführung anlange, in rühmlichster Weise mit einander wetteiferten. Der Mehrzahl dieser gediegenen Arbeiten seien Vorschläge für die Ausführung des Registers beigefügt, aus denen man unschwer erkenne, mit welchem Ernst, mit welcher Gewissenhaftigkeit und mit welcher Liebe zur Sache die Verfasser dieser Arbeiten Hand an's Werk gelegt haben. Jedenfalls dürfe sich die Gesellschaft mit Zuversicht der Hoffnung hingeben, durch die Preisbewerbung in den Besitz eines Index zu gelangen, welcher, was Uebersichtlichkeit, Vollständigkeit und Correctheit anlange, nichts zu wünschen übrig lassen wird.

Der Vorsitzende berichtet weiter über Schritte, welche in Angelegenheiten des Liebig-Denkmal's von der Executiv-Commission geschehen seien, und verliest zumal die folgende Bekanntmachung der Concurrenz-Eröffnung, welche die Commission in der Kürze erlassen wird:

**A u f f o r d e r u n g**  
zur Einsendung von Modellen zu dem in München zu errichtenden  
Denkmale für Justus von Liebig.

Die vorbereitenden Schritte des internationalen Comités, welches sich unmittelbar nach dem Tode Liebig's auf Veranlassung der deutschen chemischen Gesellschaft gebildet hatte, um die Erinnerung

an den grossen Forscher kommenden Geschlechtern in sichtbarem Bilde zu erhalten, sind gegenwärtig insoweit zum Abschlusse gediehen, dass zur Verwirklichung der hohen Aufgabe geschritten werden kann.

Zu diesem Zweck ist die unterzeichnete Executiv-Commission von dem internationalen Comité mit der nöthigen Vollmacht betraut worden.

Die Früchte von Liebig's neugestaltender Lebensarbeit gehören der ganzen Menschheit an und alle gebildeten Völker haben als Zoll ihrer dankbaren Anerkennung reiche Gaben für die Ausführung des seinem Andenken gewidmeten Denkmals dargebracht. Daher wenden wir uns nunmehr an die erfinderische Kraft der Künstler aller Nationen mit der Aufforderung, uns durch ihre Schöpfungen in den Stand zu setzen, die Aufgabe der Würde des Mannes entsprechend zu lösen.

Demgemäss fordern wir hiermit alle Bildhauer auf, sich durch Einsendung von Modellen an einer allgemeinen Preisbewerbung zu betheiligen, welche wir unter den am Schlusse dieses Aufrufs näher angegebenen Bedingungen eröffnen.

Um indessen den Erfolg dieser Einladung sicherzustellen, haben wir es für unsere Pflicht erachtet, sogleich mit einigen hervorragenden Künstlern in Beziehung zu treten, um sie durch besonderen Auftrag für die Theilnahme an der allgemeinen Concurrenz zu gewinnen, und zwar sind wir so glücklich gewesen, von den

- HHrn. Reinhold Begas, Berlin,  
 - Lorenz Gedon, München,  
 - Ernst Julius Hähnel, Dresden,  
 - Johannes Pfuhl, Berlin,  
 - L. Sussmann-Hellborn, Berlin und  
 - Michael Wagnmüller, München

die Zusage ihrer Bethheiligung zu erhalten.

Das Denkmal soll auf dem gartenartig angelegten Maximilians-Platz in München errichtet werden. Nähere Auskunft über diesen Platz und seine Umgebung wird auf mündliche oder schriftliche Anfrage der Stadtmagistrat in München ertheilen. Für die Ausführung des Denkmals steht die Summe von 120,000 Mark zur Verfügung. Diese Summe dürfte vollkommen genügen, um das eiserne Standbild auf reichgegliedertem Piedestal zu schaffen, für dessen künstlerischen Schmuck die vielumfassende Thätigkeit Liebig's den geeigneten Vorwurf bietet.

Die unterzeichnete Executiv-Commission bietet für das beste unter den eingesandten Modellen einen Preis von 2000 Mark, für das zweite einen Preis von 1500 Mark.

Die Ertheilung der Preise erfolgt nach dem Beschlusse einer in München zusammentretenden, aus wenigstens elf Mitgliedern bestehenden Jury, in welcher auf Einladung der Executiv-Commission vorerst die folgenden Herren Sitz und Stimme angenommen haben:

Sir Benjamin Brodie, London,  
 Moritz Carriere, München,  
 Ernst Curtius, Berlin,  
 Adolph Gnauth, Nürnberg,  
 Herman Grimm, Berlin,  
 Heinrich Hofmann, Dresden,  
 Hermann Kopp, Heidelberg,  
 Franz Lenbach, München,  
 Jean Charles Marignac, Genf,  
 Friedrich Müller, Darmstadt,  
 Gottfried v. Neureuther, München,  
 Karl v. Piloty, München,  
 Rudolph Seitz, München,  
 Quintino Sella, Rom,  
 Gottfried Semper, Wien,  
 Jean Servais Stas, Brüssel,  
 Adolph Wurtz, Paris und  
 Nicolaus Zinin, St. Petersburg.

Die Bewerber werden ersucht, für die Modelle einen solchen Maassstab zu wählen, dass die Figur, aufrecht stehend gedacht, eine Höhe von 40 Centimetern erhält.

Die Modelle, welche zunächst in Berlin und alsdann in München zur öffentlichen Ausstellung gelangen, müssen zwischen dem 1. und 15. Juni 1878 unter der Adresse: Kastellan der Königl. Akademie der Künste, 38 Unter den Linden, Berlin, eingesendet werden. Die Kosten der Her- und Rücksendung trägt die Commission.

Die Frage, welches von den eingesandten Modellen zur Ausführung gebracht werden soll, wird die unterzeichnete Executiv-Commission entscheiden.

Die Executiv-Commission behält sich das Recht vor, einen Abguss des in München zur Ausführung gelangenden Denkmals in Giessen aufzustellen.

Erhardt.	H. v. Fehling.	A. Kekulé.	H. Will.
A. W. Hofmann,	C. Scheibler,	J. Volhard.	
Vorsitzender.	Schatzmeister.	Schriftführer.	
Berlin, Bonn, Giessen, München, Stuttgart, Im August 1877.			

Als ausserordentliche Mitglieder werden aufgenommen die Herren:

Dr. E. Steinauer, Privatdocent, Berlin, Alexander-Str. 66;  
 William H. Greene, Philadelphia, 1812 Greenstreet;  
 Camille Petri, Hottingen bei Zürich, Platten-Str. 5;

Dr. Gustav Heinzelmann, }  
 Assistent, } Chem. Univ.-Laborat.  
 Rudolph Bässmann, } Greifswald;  
 Otto Zander, }  
 Dr. J. Notthafft, Marburg, Chem. Univ.-Laborat.;  
 Dr. H. Thanisch, Coblenz, Friedrich-Str. 2.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dr. J. B. Schöber, Amberg, Realschule (durch H. Kämmerer und F. W. Kramp);  
 Fr. Moe, Hottingen bei Zürich (durch Victor Meyer und Jul. Züblin);

Carl Bischoff, Assistent, }  
 Rudolf Schulz, } Würzburg, Chem. Univ.-Laborat.  
 Friedrich Jourdan, } (durch J. Wislicenus und  
 George Harrow, } L. Medicus);  
 Gustav Lischke, }  
 Richard Kiessling, }

O. Hörmann, Assistent, Berlin, Organ. Laborat. der Gewerbe-Akademie (durch C. Liebermann und F. Giesel);  
 Hans Nitzsch, Berlin, Chem. Univ.-Laborat. (durch F. Tie-  
 mann und Leo Lewy).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

- C. O. Cech. Studien über quantitative Bestimmungsmethoden der Gerbsäuren. Giessen 1867. Inaug.-Dissert. (Vom Verf.)  
 Derselbe. Ueber eine färbende Eigenschaft der Viridinsäure. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)  
 Derselbe. Beiträge zur Kenntniss des Chloralhydrats. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)  
 Derselbe. Das Chloralecyanidcyanat und die Amide des Chlorals. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)  
 Derselbe. Das Trichloralecyanid, ein neues Cyanid des Chlorals. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)  
 Derselbe. Digestionsofen, Apparat zum Erhitzen von Substanzen in zugeschmolzenen Glasröhren unter erhöhtem Druck für analytische und synthetische Operationen. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)  
 H. Ritthausen. Die Eiweisskörper der Pflanzensamen. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)  
 Allgemeine Chemikerzeitung, No. 28, 29.  
 Der Naturforscher, No. 27, 28.

Im Austausch:

- Justus Liebig's Annalen der Chemie, Bd. 188, Heft 1 und 2.  
 Centralblatt für Agriculturchemie, Heft VII, Juli.  
 Chemisches Centralblatt, No. 28, 29.  
 Deutsche Industriezeitung, No. 28, 29.  
 Journal für praktische Chemie, No. 11, 12.  
 Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie, XV. Jahrg., Juniheft; nebst Beilagen: „Der Marktbericht“ und „Der Rathgeber für Feld, Stall und Haus“.  
 Bulletin de l'Académie royale de Belgique, No. 5.

Bulletin de la Société chimique de Paris, No. 2.  
 Chemical News, No. 920, 921.  
 Revue scientifique, No. 2, 3.

Durch Kauf:

Dingler's polytechnisches Journal, H. 6.  
 Comptes rendus, t. LXXXV, No. 2, 3.

Der Schriftführer:  
 Eug. Sell.

Der Vorsitzende:  
 A. W. Hofmann.

## Mittheilungen.

### 361. M. Salzmann und H. Wichelhaus: Zur Kenntniss des Euxanthons.

(Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.)  
 (Vorgetragen in der Sitzung vom 23. Juli von Hrn. Wichelhaus.)

Das Euxanthon und die Euxanthinsäure sind bereits mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Namentlich Baeyer<sup>1)</sup> hat sich mit dem genaueren Studium derselben befasst. Weder seine noch die weitere Untersuchung von Gräbe und Liebermann hat aber dazu geführt, das Reductionsprodukt des Euxanthons mittelst Zinkstaub, welches die Constitution aufzuklären am meisten geeignet erscheint, in genügender Menge herzustellen.

Wir haben daher den Gegenstand wieder aufgenommen und schicken der Besprechung der Reductionsvorgänge einige allgemeine Bemerkungen voraus.

Man erhält das Euxanthon bekanntlich aus der Euxanthinsäure, welche in der Form von euxanthinsaurem Magnesium (mit wenig euxanthinsaurem Aluminium) den Hauptbestandtheil des aus Indien kommenden gelben Farbstoffs Purree (jaune indien) ausmacht. Dies nicht ganz regelmässig im Handel erscheinende Rohprodukt soll nach Steinhilber aus eingedicktem Pflanzensaft bestehen, während Erdmann nach von ihm eingezogenen Nachrichten annimmt, dass es aus dem Harn von Kameelen, Büffeln, Elephanten und Kühen herstammt. Wir neigen uns letzterer Anschauung zu; das Rohmaterial hat nämlich intensiven Harngeruch und es lassen sich Benzoësäure und Stickstoff in erheblicher Menge darin nachweisen.

Die Darstellung und Reinigung der Euxanthinsäure haben wir genau nach Baeyer's Vorschrift vorgenommen. Nebenher wurden von uns noch zwei Analysen der getrockneten Säure ausgeführt, die zu Baeyer's Formel  $C_{19}H_{16}O_{10}$  stimmende Zahlen lieferten.

<sup>1)</sup> Baeyer, diese Berichte II, 354. IV, 662, Ann. Chem. u. Pharm. 155, 267.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}O_{10}$ .	Gefunden	
		I.	II.
C	56.43	56.60	56.54
H	3.96	4.29	4.30
O	39.61	—	—
	100.00.		

Aus der gereinigten Euxanthinsäure wurde das Euxanthon in bekannter Weise durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Ausfällen des gebildeten Euxanthon's mit vielem Wasser hergestellt. Nach dem Sublimiren haben wir auch diesen schönen Körper analysirt und theilen die Resultate mit.

	Berechnet für $C_{13}H_8O_4$ .	Gefunden.	
		I.	II.
C	68.42	68.56	
H	3.51	3.60	
O	28.07	—	
	100.00.		

Die Ausbeute an Roheuxanthon aus dem Jaune beträgt etwa 30 pCt.

#### Reductions Vorgänge.

Schon Baeyer beobachtete ein Reductionsprodukt des Euxanthon's durch Natriumamalgam, untersuchte dasselbe aber nicht weiter. Wir haben dasselbe in weissen Flocken erhalten, die an der Luft sofort dunkler werden und sich in kurzer Zeit schwarzviolett färben. Sie wurden mit Wasser gewaschen, in Alkohol aufgenommen und mit Wasser gefällt. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab keine zu Formeln stimmenden Zahlen, zeigte aber, dass Wasserstoff eingetreten war.

	Gefunden.	
	I.	II.
C	68.95	68.89
H	4.41	4.24

Der Körper löst sich in Alkohol und Chloroform mit rother Farbe und ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Petroleumäther. Die kleinste Menge desselben färbt einen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure schön fuchsinroth, so dass man diese Reaction zur Erkennung von Spuren von Euxanthon (nach vorheriger Reduction desselben) benutzen kann.

Dies Reductionsprodukt lieferte mit Acetylchlorür ein röthliches, amorphes Pulver, löslich in Chloroform, unlöslich in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln, welches durch seine Eigenschaften nicht zur weiteren Untersuchung einlad.

Mit Phosphorpentachlorid war ein dunkles Pulver erhältlich, welches zweimal in Anilin gelöst, mit Salzsäure gefällt und bis zum Verschwinden der Chlorreaction mit heissem Wasser gewaschen wurde.

Nach dem Trocknen gab es bei der Chlorbestimmung nicht übereinstimmende Zahlen.

Cl gef. 35.62 und 29.65 pCt.

Das ganze Verhalten des Reductionsproduktes erinnert an das Hydrochinon und die Bildung des Chinhydrone; ein dem letzteren entsprechendes Zwischenprodukt liegt offenbar in dem schwarzvioletten Körper vor, welcher durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft sich bildet.

Das wichtigere Reductionsprodukt mittelst Zinkstaub hat ebenfalls Baeyer, sowie Gräbe und Liebermann schon unter Händen gehabt, aber wegen unzureichender Menge nicht charakterisiren können. In der That ist es nicht leicht, dasselbe in grösserem Maassstabe zu gewinnen.

Wir haben folgendes Verfahren am besten bewährt gefunden. Ueber noch nicht bis zur dunklen Rothgluth in Verbrennungsröhren erhitzten Zinkstaub wurden unter häufiger Erneuerung des Materials die Dämpfe von Euxanthon mit Hilfe eines sehr langsamen Wasserstoffstromes streichen gelassen. In den mit Euxanthon gefüllten Schiffchen, deren wir über 200 einführten, blieb eine sehr kleine Menge einer leichten, glänzenden Kohle zurück. Als Vorlage wurde ein leerer Ballon und ein mit Watte gefüllter Thurm benutzt, den der Gasstrom von oben nach unten durchströmen musste. Hieran schloss sich eine Vorlage mit rauchender Salpetersäure. In dem aus dem Ofen hervorragenden Theile der Verbrennungsröhre, in dem Ballon und in den weiten Verbindungsröhren, sowie zum Theil noch in der Watte lagerte sich ein festes, schwach roth gefärbtes, stark nach Phenol riechendes Sublimat ab.

Aus der rauchenden Salpetersäure wurden Nitro- und Dinitrobenzol abgeschieden. Ersteres, schon durch seinen Geruch gekennzeichnet, wurde in Anilin übergeführt und so durch die Chlorkalkreaction nachgewiesen, letzteres wurde, aus Alkohol umkrystallisirt, in langen, fast farblosen Nadeln erhalten und durch seinen Schmelzpunkt ( $86^{\circ}$ ) identificirt.

Das Sublimat wurde gesammelt und mit gespanntem Dampf übergetrieben. Mit den ersten Mengen ging alles Phenol über, welches in Oeltropfen aufschwamm und mit Chinon als Phenochinon in den charakteristischen rothen Nadeln, sowie aus der wässerigen Lösung als Tribromphenol mit allen Eigenschaften dieses Körpers erhalten wurde.

Mit den weiteren Wassermengen ging ein aufschwimmendes, schwach gelbes Oel über, welches bald erstarrte; im Kolben blieb etwas braune Schmiere und wenig unzersetztes Euxanthon zurück. Die krystallinisch erstarrten Oeltropfen, vom Wasser durch Filtration getrennt, schmolzen bei  $86-88^{\circ}$  und wurden aus wässrigem Alkohol mehrmals umkrystallisirt. So gereinigt bildet der Körper blendend



weisse Schuppen, die bei 99° schmelzen und sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, kaum in Wasser lösen. Der Siedepunkt liegt etwa bei 310—312°, konnte aber bei der geringen Menge vorhandenen Materials nicht scharf bestimmt werden. Die Rohausbeute betrug ca. 3 pCt. des angewandten Euxanthon.

In der ersten Mutterlauge fand sich in sehr kleiner Menge ein zweiter Körper, der zwischen 78 und 82° schmolz und in seinen Eigenschaften sehr an Diphenyl (Schmelzp. 70.5°) erinnerte. Das Auftreten des letzteren, welches schon früher aus dem Geruch errathen wurde, ist auch leicht verständlich durch Condensation aus dem sich bildenden Benzol.

Da die Analysen des Hauptproduktes einen Sauerstoffgehalt ergaben, so glaubten wir durch nochmaliges Ueberleiten über Zinkstaub zu dem entsprechenden Kohlenwasserstoff zu gelangen. Wir erhielten aber als Resultat denselben Körper mit gleichem Schmelzpunkt und gleichen Eigenschaften. Die Analysen, die theils mit im Exsiccator getrockneter (I—III), theils mit bei 100° geschmolzener (IV) Substanz ausgeführt wurden, gaben folgende Zahlen, aus denen sich die Formel  $C_{13}H_8O$  berechnet.

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_{13}H_8O$	$C_{13}H_9O$	I.	II.	III.	IV.
C	86.67	86.19	86.77	86.39	86.55	86.31
H	4.45	4.97	6.17	5.80	5.57	5.42
O	8.88	8.84	—	—	—	—
	100.00	100.00				

Die Analyse lässt, wie man sieht, zwischen den Formeln  $C_{13}H_8O$  und  $C_{13}H_9O$  die Wahl; da aber der letzteren Formel ein Doppelmolekül zukommen müsste, so war die Bestimmung der Dampfdichte entscheidend. Dieselbe wurde nach V. Meyer's Methode im Schwefeldampf ausgeführt und ergab

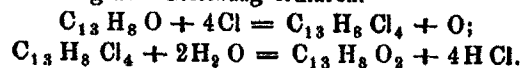
	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{13}H_8O$	$(C_{13}H_9O)_2$	I.	II.
Dichte	6.22	12.51	6.05	6.24

#### Oxydationsprodukt.

Erwärmt man den Körper  $C_{13}H_8O$  mit gewöhnlicher Salpetersäure auf dem Wasserbade oder kocht man denselben mit Permanganatlösung, so erhält man ein Oxydationsprodukt. Dasselbe krystallisirt in langen, feinen, fast weissen, distelkopfförmig gruppirten Nadeln und löst sich in heisser Salpetersäure, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Aus letzterem wurde es umkrystallisirt. In Ligroin und heissem Wasser ist es wenig löslich. Es schmilzt bei 170—171° und wird von Natriumamalgam oder schwefliger Säure nicht verändert. Die Analysen stimmen mit der Formel  $C_{13}H_8O_2$  überein.

	Berechnet für $C_{13}H_8O_2$ .	Gefunden.	
C	79.59	79.46	79.68
H	4.08	4.50	4.09
O	16.33	—	—
	<u>100.00.</u>		

Wir versuchten durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Körper  $C_{13}H_8O$  ein Chlorprodukt zu gewinnen, indem wir ihn in Phosphortrichlorid lösten und Chlor bis zur Sättigung einleiteten. Beim nachherigen Erhitzen im Oelbade auf etwa  $130^\circ$  destillierte Phosphoroxychlorid ab, das durch seinen Siedepunkt ( $110^\circ$ ) erkannt wurde. Es musste also Chlor substituirt sein. Nachdem dann die Masse mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen war, wurde sie aus Benzol umkrystallisirt und man erhielt wieder die Nadelgruppen des Oxydationsproduktes. Eine Analyse gab über die Zusammensetzung des Körpers Gewissheit. Man kann diesen Vorgang durch folgende Gleichung erklären.



#### Nitroprodukt.

Durch Behandeln der Verbindung  $C_{13}H_8O$  oder  $C_{13}H_8O_2$  mit rauchender Salpetersäure erhält man nach dem Eingiessen in kaltes Wasser gelbe Flocken, welche aus Benzol, in dem sie sich in der Wärme leicht lösen, umkrystallisirt wurden. Man erhält den Körper so in fast farblosen, durchsichtigen Blättchen vom Schmelzpunkt  $260^\circ$ . Nach dem Trocknen bei  $110^\circ$  wurde er der Analyse unterworfen.

	Berechnet für $C_{13}H_8O_2(NO_2)_2$ .	Gefunden	
		I.	II.
C	54.54	54.67	—
H	2.09	2.91	—
N	9.79	—	9.58
O	33.58	—	—
	<u>100.00.</u>		

#### Bromprodukte.

Suspendirt man den Körper  $C_{13}H_8O$  in Wasser und setzt Brom zu, so wird eine grosse Menge desselben absorbirt und ein schwerer Niederschlag fällt zu Boden. Derselbe besteht aus zwei Körpern, die sich durch Chloroform ziemlich leicht trennen lassen.

Der in Chloroform leichter lösliche Theil stellt nach dem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel hellgelbe, schiefe Prismen dar, welche bei  $130^\circ$  dunkel werden und bei  $136^\circ$  schmelzen, sich in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther, wenig in Alkohol und nicht in Wasser lösen.

Die Formel dieses Körpers ist  $C_{13}HBr_7O$ .

	Berechnet für $C_{13}HBr_7O$ .	Gefunden.
Br	76.39	75.99.

Der zweite, in Chloroform schwerer lösliche Körper besitzt die Formel  $C_{13}H_2Br_6O$ .

	Berechnet für $C_{13}H_2Br_6O$ .	Gefunden	
		I.	II.
Br	73.39	72.85	73.01

Er wurde aus Benzol umkrystallisirt und in citronengelben, rhombischen Tafeln erhalten, welche sich bei 220—230 schwärzten und bei 280° noch nicht geschmolzen waren. Er ist in geringerem Maasse in allen Lösungsmitteln des anderen Bromkörpers löslich.

#### Acetylirung des Euxanthon.

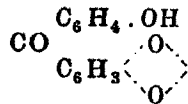
Wird Euxanthon mit überschüssigem Acetylchlorid auf 100° oder mit Essigsäureanhydrid auf 150° 3 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr oder einfacher am Rückflusskühler im Oelbade erhitzt, so erhält man ein dunkel gefärbtes Reactionsprodukt, aus dem sich beim Erkalten Krystalle abscheiden. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Essigsäureanhydrids werden die Krystalle zur Trennung von etwas dunkler Schmiere abgesaugt und mit Eisessig abgewaschen. Hierdurch wird ihre Farbe schon merklich heller. Krystallisirt man sie nun unter Zuhilfenahme von etwas Thierkohle aus Benzol um und wäscht mit Aether ab, so erhält man meist schon bei der zweiten Krystallisation einen völlig reinen Körper. Derselbe stellt durchsichtige, schwach gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 185° dar, welche, löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform, sich wenig im Aether und nicht in Wasser lösen. Die Verbrennung gab folgende Zahlen

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{13}H_6O_4 \cdot (C_2H_3O)_2$	$C_{13}H_7O_4 \cdot C_2H_3O$ .	I.	II.
C	65.38	66.66	65.33	65.40
H	3.84	3.70	4.29	4.51.
O	30.78	29.64	—	—
	100.00	100.00.		

Das Produkt ist demnach Diacetylexanthon.

#### Theoretisches.

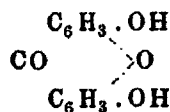
Baeyer hat nach seinen Beobachtungen die Constitution des Euxanthon durch die Formel



wiedergegeben und dasselbe für ein Resorcin-Carbonein erklärt.

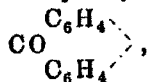
Die Formel ist nach der Darstellung des Diacetyleuxanthons nicht mehr haltbar. Auch spricht das Verhalten des Reductionsproduktes mittelst Natriumamalgam mehr für eine hydrochinonartige, als für eine dem Resorcin entsprechende relative Stellung der Sauerstoffatome in den Benzolkernen; dazu kommt, dass Baeyer beim Schmelzen des Euxanthons mit Kali in der That Hydrochinon erhielt.

Wir glauben daher, dass das letztere Bioxyl des Benzols zu Grunde zu legen ist und dass die Constitution des Euxanthons ihren Ausdruck in der Formel

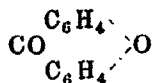


findet.

Mit derselben lässt sich Alles erklären. Das Reductionsprodukt durch Zinkstaub ist als Carbodiphenylen



das Oxydationsprodukt desselben als Carbodiphenylenoxyd



und das Euxanthon selbst als ein Carbonefn des Hydrochinons zu bezeichnen.

Synthetische Versuche haben bisher keinen bestimmten Erfolg gehabt.

Wir haben 2 Mol. Hydrochinon mit 1 Mol. Oxalsäure und Schwefelsäure bei 120—160° im Oelbade behandelt, die Schmelze mit Alkohol verdünnt und in Wasser gegossen. Es fallen rothe Flocken aus.

Die Reaction von Schwefelsäure auf Oxalsäure und Resorcin haben wir auch versucht, aber nicht weiter verfolgt, da sich aus dem Einwirkungsprodukt nichts Krystallisirtes abscheiden liess.

Inzwischen hat Claus<sup>1)</sup> darüber Näheres mitgetheilt und gezeigt, dass kein Euxanthon entsteht. Wir denken, die Synthese auf anderen Wegen noch weiter zu versuchen.

### 362. B. Tollens: Ueber die spezifische Drehung des Rohrzuckers. (Eingegangen am 18. Juli; verl. in der Sitzung vom 23. Juli von Hrn. Eug. Sell.)

In meiner letzten Mittheilung über die spezifische Drehung der Glycose<sup>2)</sup> wies ich auf die Wichtigkeit hin, die Grösse der Drehung, welche die Zuckerarten der Ebene des polarisirten Lichtes er-

<sup>1)</sup> Claus, diese Berichte X, 1305.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1538.

theilen, von neuem genau zu bestimmen, indem es sich durch die Untersuchungen von Landolt <sup>1)</sup>, von Hesse <sup>2)</sup> und durch meine an der Glycose erhaltenen Resultate mit Sicherheit gezeigt hat, dass diese drehende Kraft nicht, wie früher meist angenommen <sup>3)</sup>, eine feste bestimmte Grösse ist, sondern eine mit der Menge und der Natur des Lösungsmittels in gewissen Grenzen wechselnde. So schwankte die specifische Drehung der Glycose (Traubenzucker) zwischen 53° in verdünnten Lösungen und 57.8° in 90—91 procentigen Lösungen, während sich für die 100 procentige Lösung oder die wasserfreie Glycose 58.7° berechnen.

Auch der Rohrzucker zeigt ähnliche, wenn auch weniger hervortretende Schwankungen, wenn man ihn in mehr oder weniger concentrirter Lösung untersucht, und eine genaue Erforschung dieser Eigenschaften ist von Werth wegen der allgemein gebräuchlichen Art der Bestimmung des Rohrzuckers durch Polarisation, welche natürlich genaue Kenntniss der drehenden Kraft desselben bei jeder Concentration der Lösungen als erste Bedingung verlangt.

Abgesehen von der mit der Concentration der Rohrzuckerlösungen eintretenden Aenderung (oder vielleicht zum Theil dadurch bedingt) finden sich in der Litteratur zahlreiche Angaben über die Grösse der Drehung, welche der Rohrzucker der Ebene des polarisirten Lichtes ertheilt, die meisten liegen jedoch zwischen 66 und 67°, während u. A. die Angaben von Arndtsen <sup>4)</sup> von Girard und de Luynes <sup>5)</sup> und von Calderon <sup>6)</sup> und einige der von Hesse an verdünnten Lösungen erzielten Resultate 67° überschreiten, und meist wird wohl 66.4—66.6° als  $(\alpha)^D$  oder die spec. Drehung des Rohrzuckers für das Licht der Natriumflamme angeführt. So giebt Wild <sup>7)</sup> für  $(\alpha)^D$  66.417° und Tuchschildt <sup>8)</sup> acceptirt diese Zahl.

Um möglichst reinen Rohrzucker zu erhalten, habe ich käuflichen weissen Kandiszucker (aus derselben Quelle wie Zucker No. 19 der unten befindlichen Tabellen) im Wasserbade in möglichst wenig Wasser gelöst und nach dem allmählig unter Umrühren erfolgten Krystalli-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 1078; IX, 901.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chemie 176, 89, 189.

<sup>3)</sup> Variable specifische Drehung der Weinsäure ist von Biot genau beschrieben worden und auch am Rohrzucker ist sie von ihm (Mémoires de l'Académie de l'Institut 13, p. 132) deutlich bemerkt, jedoch hier von ihm als auf Versuchsfehlern beruhend, angenommen worden (s. u.). Von Arndtsen ist sie in einer früheren Untersuchung gefunden, in einer späteren (Comptes rendus 47, 789) jedoch in Abrede gestellt worden.

<sup>4)</sup> L. c.

<sup>5)</sup> Comptes rendus 80, p. 1355.

<sup>6)</sup> Comptes rendus 83, p. 393, s. a. Dubrunfaut, Zeitschr. d. Ver. für die Rübenz.-Ind. im Zollverein Bd. 19, S. 385.

<sup>7)</sup> Wild, Ueber ein neues Polaristrobometer, Bern 1865, S. 52.

<sup>8)</sup> Journ. f. pract. Chem. neue Folge 2, S. 244.

siren<sup>1)</sup> gepresst, darauf wieder in wenig Wasser bei möglichst niedriger Temperatur gelöst und nach dem Krystallisiren und Pressen diese Operationen noch einmal wiederholt. Diesen einmal, zweimal, dreimal (I, II, III, s. Tabellen) krystallisirten Zucker habe ich dann in gelinder Wärme (circa 30°) über Schwefelsäure wochenlang getrocknet und, ehe ich den Zucker anwandte, durch Erhitzen von einigen Grammen auf 100° mich überzeugt, dass das Gewicht des Zuckers sich hierbei nicht änderte. Er war gänzlich aschenfrei und ferner frei von Invertzucker.<sup>2)</sup>

Zur Lösung wurde der Zucker in einem mit dünn ausgezogenem Halse versehenen Kolben gewogen, darauf das Wasser hinzugegeben, der Kolben zugeschmolzen und wieder gewogen, und zwar benutzte ich hierbei stets die Borda'sche Methode mit Anwendung möglichst weniger Gewichte<sup>3)</sup>. Die 4 zuerst untersuchten Lösungen habe ich jedoch wie die in meiner Abhandlung über Glycose beschriebenen bereitet.

Reduction auf den luftleeren Raum habe ich unterlassen, weil durch dieselbe das Resultat nur um ca. 0.02° sich erhöht. Die Bestimmung des spec. Gew. fand mittelst des Pyknometers bei 17½° C. durch Vergleichung mit Wasser von 17½° statt, und die so erhaltene Zahl habe ich durch Division durch 1.00125 auf Wasser von 4° reducirt; diese Reduction erhöht das specifische Drehungsvermögen um 0.08—0.09° (s. Tab. II).

Die Polarisationen habe ich ausschliesslich mittelst des grossen Wild'schen Polaristrobometers<sup>4)</sup> bei 20° angestellt<sup>5)</sup>. Es ist mir gelungen, ein dem früher von Wild beschriebenen Gesichtsfelde ähnliches, nämlich ein solches, welches in der Mitte einen freien Streifen und am Rande Interferenzstreifen zeigt, dadurch zu erhalten, dass ich den analysirenden (den am Ocular befindlichen) Nicol etwas um seine Achse nach rechts gedreht habe.

<sup>1)</sup> Die meisten Beobachter haben mit käuflichem, möglichst reinem Zucker, besonders Kandi gearbeitet. Hesse z. B. hat aus verdünntem Alkohol krystallisirten Zucker angewandt.

<sup>2)</sup> Die betreffenden Versuche werde ich in einer besonderen Abhandlung publiciren.

<sup>3)</sup> Die Gewichte rühren ursprünglich von Dr. Meyerstein her und sind nach längerer Zeit von Collot in Paris nachjustirt worden.

<sup>4)</sup> Siehe diese Berichte IX, 1532.

<sup>5)</sup> Ich arbeite jetzt ausschliesslich mit der Kochsalzflamme und habe mir, um eine continuirlich leuchtende Flamme zu erhalten, einen Apparat construiert, welcher demjenigen einigermaßen ähnlich ist, welcher dem Laurent'schen Polarimeter beigegeben wird, nämlich ein Trichterchen aus Platinblech (ein Bunsen'scher Filtrirtrichtereinsatz) gebogen und mit Platindraht in einem Stativ befestigt. Das Trichterchen wird mit abgeknistertem Kochsalz gefüllt und giebt, in die nicht leuchtende Flamme gebracht, eine fast eine halbe Stunde dauernde helle Natriumflamme, während eine am Draht befindliche Kochsalzprobe nach wenigen Minuten erneuert werden muss.

Auf diese Weise nähert sich je nach der Grösse dieser Drehung die Erscheinung mehr der im einfachen Mitscherlich'schen Apparate auftretenden, nämlich das Gesichtsfeld wird in 2  $180^\circ$  von einander entfernten Punkten der Kreisrotation des polarisirenden Nicols (circa  $0$  und  $180^\circ$ ) je nach der Grösse der Drehung mehr oder weniger verdunkelt, während die in der Mitte dazwischen liegenden Punkte (circa  $90$  und  $270^\circ$ ) im hellsten Glanze strahlen.

Die Fransen verschwinden wie gewöhnlich an diesen 4 Punkten, aber die so entstehende Unterbrechung derselben, welche in der jetzt gebräuchlichen Anordnung des Apparates<sup>1)</sup> das ganze Gesichtsfeld umfasst, ist nicht mehr überall von derselben Grösse, denn in der Mitte der beiden hellen Quadranten ist sie viel grösser, in den dunklen Quadranten viel kleiner geworden, so dass das Gesichtsfeld in den hellen Quadranten während einer Drehung von mehreren Graden frei bleibt, während in dem dunklen sich der gewünschte und von Wild beschriebene helle Streifen, der die Fransen durchsetzt, zeigt.

Die hellen Quadranten sind auf diese Weise zur Beobachtung ganz untauglich geworden, aber die Ablesung in den beiden anderen sind so viel übereinstimmender und die Ungewissheit, welche man stets über die Richtigkeit der letzten Einstellung hegt, so viel geringer, dass man mit Vergnügen auf die Ablesung in den beiden hellen Quadranten verzichtet<sup>2)</sup>.

Während meine früheren einzelnen Ablesungen von einander bis zu 9—10 Minuten differirten, habe ich jetzt in Serien von 5 Ablesungen in jedem Quadranten selten grössere Differenzen als 5 Minuten und häufig sogar gänzliche Uebereinstimmung beobachtet. Wenn ich jedoch Ablesungsserien, welche mit denselben Lösungen zu verschiedenen Zeiten, sei es nach einer halben Stunde, sei es nach einigen Tagen, anstelle, finde ich stets in den Generalmitteln Differenzen, welche in einzelnen sehr ungünstigen Fällen circa 6 Minuten betragen, so dass der durchs Ablesen bewirkte Fehler der beobachteten Drehungswinkel allerhöchstens  $\pm 3$  Minuten betragen kann, meist jedoch viel kleiner ist.

Die Temperatur  $20^\circ$  wurde mittelst des früher beschriebenen Apparates, nämlich eines das Beobachtungsrohr umgebenden Wasserkühlers eingehalten.

<sup>1)</sup> Siehe die neueste Gebrauchsanleitung zum Wild'schen Apparate; s. a. diese Berichte IX, 488.

<sup>2)</sup> Diese grössere Sicherheit des Ablesens liess mich sogar das Bedenken überwinden, welches durch den Gedanken bedingt wird, dass die Ablesungen in nur 2 Quadranten, wenn diese auch entgegengesetzte sind, ein etwas anderes Resultat hervorbringen als die in allen 4 Quadranten angestellten. Es ist dies Bedenken nicht unbegründet, denn in der That können die Differenzen zwischen den Ablesungen z. B. des ersten + dritten einerseits und denen des zweiten + vierten andererseits dem (allerdings mit geringerer Correctheit der einzelnen Ablesungen erhaltenen) Generalmittel aus allen 4 Quadranten gegenüber in den ungünstigsten Fällen Abweichungen von im Maximum  $\pm 3$  Minuten zeigen.

Die Länge des Rohres erwies sich bei einer Messungsreihe als 199.95 Mm., bei einer anderen als 200.05 Mm. und kann folglich als 200 Mm. angenommen werden. Das 100 Mm.-Rohr zeigte eine Länge von 99.95 Mm. und es muss deshalb zu  $(\alpha)^D = 65.457^0$  (s. u. Taf. II, No. 17) oder dem aus den Beobachtungen gefolgerten Werthe noch  $0.033^0$  hinzugerechnet werden, so dass  $(\alpha)^D = 65.490^0$  wird.<sup>1)</sup>

In der folgenden Tabelle I finden sich die Zahlen der Beobachtungen von 19 Lösungen, von denen 17 mit wie oben beschrieben gereinigtem Rohrzucker und 2 mit rohem weissem nur gepulvertem und bei  $30^0$  über Schwefelsäure getrocknetem Kandi an gestellt sind. Die Zahlen I, II, III bedeuten einmal, zweimal, dreimal umkrystallisirten Zucker, IV ist der Zucker III in Wasser gelöst und mit absolutem Alkohol gefällt.

Die 8. Columne giebt an, wie viel mal zu verschiedenen Zeiten die Lösungen untersucht worden sind, meist durch je 20 Ablesungen bei gefülltem und bei leerem Rohr, und hierbei habe ich natürlich zur Berechnung von  $\alpha$  (Col. 9) alle Serien benutzt, wenn auch einige grössere Abweichungen vom Mittel zeigten als andere. Mit der 10. Lösung (Taf. I, Col. 2) beschäftigt, fand ich die Eingangs dieser Abhandlung beschriebene verbesserte Art des Ablesens und habe 3 Serien in 4 Quadranten und 3 in 2 Quadranten ausgeführt, und die später hergestellten Lösungen nur in 2 Quadranten untersucht.

In der Tabelle II sind die aus I berechneten Zahlen für den Gehalt in 100 Cc. oder  $p$  und in 100 Gr. Lösung oder  $P$ <sup>2)</sup> angegeben, sowie die resultirenden specifischen Drehungen oder  $(\alpha)^D$ .<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Das Kathetometer des physikalischen Institutes, welches mein College, Prof. Riecke, mir freundlichst zur Verfügung stellte, ist, wie mir R. mittheilt, mit einem hier befindlichen Normalmeterstabe zwar nicht ganz übereinstimmend, Uebereinstimmung würde jedoch erreicht werden, wenn die mit dem Kathetometer gemachten Messungen bei  $-8^0$  ausgeführt würden. Da nun im Allgemeinen  $0^0$  Normaltemperatur ist, so muss man die mit diesem Kathetometer angestellten Messungen nach dem Verhältniss  $1 - 8 \times 0.0000189 : 1$  oder  $0.9998488 : 1$  vergrössern, und demzufolge werden 200 Mm. zu 200.03 Mm., dies macht z. B. auf  $66.5^0$   $0.0104^0$  aus, welche abgezogen werden müssen.

Da ich jedoch die Reduction aufs Vacuum unterlassen habe, vernachlässige ich auch diese kleine Grösse als ohne Einfluss auf die Resultate und gegen die sonstigen Versuchsfehler verschwindend.

<sup>2)</sup> Siehe diese Berichte IX, S. 1536 Anm.

<sup>3)</sup> Durch Reduction der einzelnen Werthe aufs Vacuum erhöhen sich die Zahlen für  $(\alpha)^D$  um  $0.02 - 0.03^0$  (s. o.)



Tabelle I.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
No. des Versuchs	Reihenfolge der Anstellung	Qualität des Zuckers	Aufgelöste Menge Gr.	Volum in Wasser von 4° C. Cc.	Gewicht der Lösung Gr.	Spec. Gewicht der Lösung auf Wasser von 4° C. berechnet	Anzahl der Ablesungsreihen	Beobachtete Ablenkung $\alpha$ (200 Mm.)
1	17	III	1.7820	45.9886	46.5164	1.01368	4	5° 11.3'
2	13	III	2.1924	49.2193	50.0038	1.01598	3	5° 56.0'
3	12	III	2.6467	39.0945	40.0630	1.02490	3	9° 3.8'
4	6	II	2.9078	35.5268	36.6015	1.03025	5	10° 55.1'
5	7	III	4.5645	42.2678	43.9505	1.03981	4	14° 23.7'
6	3	I	3.8668	35.5269	36.9764	1.04080	2	14° 27.5'
7	18	IV	5.7598	51.0573	53.2129	1.04222	3	14° 56.4'
8	8	III	6.6538	52.6389	55.1392	1.04750	3	16° 46.1'
9	19	III	5.8927	39.3066	41.4991	1.05578	2	19° 56.4'
10	14	III	8.3463	44.6885	47.8435	1.07060	4	24° 47.4'
11	1	I	6.7270	35.5269	38.0482	1.07097	3	25° 11.3'
12	4	I	6.7488	35.5269	38.0713	1.07162	2	25° 16.3'
13	9	III	11.0719	35.5872	39.8221	1.11900	3	41° 15.5'
14	10	III	13.7830	34.3502	39.5690	1.15193	6	53° 17.5'
15	11	III	21.0306	38.8990	46.3243	1.20974	2	71° 38.7'
16	2	I	26.5641	35.5268	45.4239	1.27358	4	98° 31.7'
17	5	I	35.0018	37.6154	50.5701	1.34440	2 <sup>1)</sup>	60° 54.6'
18	15	Robur Kandis a	5.0775	50.8236	53.8359	1.05927	3	(39.95 Mm.) 12° 58.3'
19	16	b	5.0027	46.8283	48.7088	1.04016	2	14° 10.3'

<sup>1)</sup> Von den mit der concentrirtesten Lösung angestellten Serien habe ich nur die beiden ersten zur Berechnung von  $\alpha$  benutzt, weil bei den späteren sich Zuckerkriställchen im Rohr abgeschieden und die Drehung erniedrigt hatten.

Tabelle II.

1 No. des Versuchs	2 Qualität des Zuckers	3 Grm. Zucker in 100 Cc.- Lösung p	4 Grm. Zucker in 100 Gr.- Lösung p	5 ( $\alpha$ ) <sup>p</sup> mit Reduction des spec. Gew. auf 4° C.		7 Differenz	8 ( $\alpha$ ) <sup>p</sup> ohne Reduction des spec. Gew. auf 4° C.		10 Differenz
				gefunden	berechnet		gefunden	berechnet	
1	III	3.8833	3.8202	66.803°	66.750°	+ 0.053°	66.719°	66.667°	+ 0.052°
2	III	4.4544	4.3843	66.671	66.741	- 0.070	66.587	66.657	- 0.070
3	III	6.7700	6.6055	66.989	66.705	+ 0.284	66.555	66.622	+ 0.233
4	II	8.1848	7.9445	66.700	66.683	+ 0.017	66.617	66.600	+ 0.017
5	III	10.7990	10.3855	66.643	66.643	—	66.560	66.560	—
6	I	10.8841	10.4575	66.420	66.642	- 0.222	66.337	66.559	- 0.222
7	IV	11.2811	10.8240	66.277	66.636	- 0.359	66.194	66.553	- 0.359
8	III	12.6405	12.0673	66.329	66.615	- 0.286	66.246	66.532	- 0.286
9	III	14.9916	14.1996	66.503	66.579	- 0.076	66.420	66.496	- 0.076
10	III	18.6766	17.4450	66.367	66.522	- 0.155	66.284	66.439	- 0.155
11	I	18.9349	17.6802	66.512	66.519	- 0.007	66.429	66.426	- 0.007
12	I	18.9963	17.7267	66.518	66.513	—	66.435	66.435	—
13	III	31.1120	27.8034	66.306	66.480	- 0.174	66.223	66.397	- 0.174
14	III	40.1249	34.8323	66.410	66.410	—	66.327	66.327	—
15	III	54.0646	44.9139	66.253	66.241	+ 0.017	66.175	66.158	+ 0.017
16	I	74.7720	58.4804	65.886	65.886	—	65.304	65.304	—
17	I	93.0318	69.2144	65.490	65.501	- 0.011	64.408	65.419	- 0.011
18	Rohrer Kandis <sup>a</sup>	9.9904	9.4314	64.920	—	—	—	—	—
19	— <sup>b</sup>	10.6831	10.2706	66.329	—	—	—	—	—

Man sieht aus der Tabelle II, dass die spec. Drehungen mit steigendem Procentgehalte der Lösungen an Zucker abnehmen, wenn auch weniger als bei der Glycose.

Trägt man die Procentgehalte der Lösungen oder P als Abscissen und die Zahlen für  $(\alpha)^D$  als Ordinaten in ein Liniennetz ein, so erhält man eine allmählig abfallende Curve, deren höchster Punkt bei  $P = 0$  liegt. Wenn auch die Beobachtungen mit schwachen Lösungen recht wenig befriedigende Resultate gegeben haben, indem die spec. Drehungen derselben Lösung in verschiedenen Serien um  $0.3-0.4^\circ$  schwanken, so zeigt sich doch die eben erwähnte Tendenz der Curve augenfällig, und ferner zeigt sich, dass die Convexität der Curve in dem Theile, welcher die recht gut stimmenden Beobachtungen an concentrirteren Lösungen enthält, sehr deutlich nach oben, in dem Theile, welcher die verdünnten Lösungen umfasst, dagegen sehr schwach nach oben gerichtet (oder auch eine gerade Linie) ist. Deshalb habe ich für die ganze Curve 2 Formeln berechnet, welche die Concentration  $P = 0-18$  und eine zweite, welche  $P = 18-69$  umfasst.

Aus den Beobachtungen No. 1<sup>1)</sup>, 5, 12 folgt die Formel für schwächere Lösungen:

$$\text{I. } (\alpha)^D = 66.8102 - 0.015553 P - 0.000052462 P^2$$

aus No. 9, 14, 16 die Formel für stärkere Lösungen:

$$\text{II. } (\alpha)^D = 66.386 + 0.015035 P - 0.0003986 P^2,$$

durch welche die Zahlen der Beobachtungen wiedergegeben werden <sup>2)</sup>.

In Col. 6 der Tab. II finden sich die auf diese Weise berechneten Werthe für  $(\alpha)^D$  und in Col. 7 die Differenzen mit den berechneten.

Man sieht, dass die Differenzen nur in einem Falle <sup>3)</sup>  $0.359^\circ$  oder 23.5 Minuten (No. 7) erreichen, in vielen anderen dagegen noch nicht  $\frac{1}{10}$  Grad oder 6 Minuten, so dass man jedenfalls mit diesen Formeln der Wahrheit nahe gekommen ist.

Schwächere Lösungen als No. 1 habe ich nicht untersucht wegen der ausserordentlichen Multiplicirung der Fehler in der Bestimmung von  $\alpha$ .

<sup>1)</sup> Statt der für No. 1 gefundenen Zahl  $66.808^\circ$  habe ich auf No. 2 Rücksicht nehmend, die etwas niedrigere Zahl  $66.75^\circ$  in die Rechnung eingeführt.

<sup>2)</sup> Geht man, wie Landolt es thut, von der specifischen Drehung der wasserfreien Substanz aus und benennt mit q den Procentgehalt der Lösung an Wasser (so dass also  $q = 100 - P$ ), so erhält man aus den obigen Formeln die folgenden:

$$\text{Ib. } (\alpha)^D = 64.7808 + 0.026045 q - 0.000052462 q^2$$

für Lösungen von  $q = 100-82$  und

$$\text{Iib. } (\alpha)^D = 68.9035 + 0.0646859 q - 0.0003986 q^2$$

für Lösungen von  $q = 82-81$ .

<sup>3)</sup> Es ist dies der schliesslich mit Alkohol gefällte Zucker (IV), der nur aus Wasser krystallisirte Zucker hat als grösste Differenz in No. 8  $0.286^\circ$  oder 17.2 Minuten ergeben.

Bekanntlich wird bei gewöhnlichen Beobachtungen über Polarisation von drehenden Substanzen weder Reduction auf den luftleeren Raum, noch Reduction des spec. Gewichts auf Wasser von 4° C. angewandt, sondern das spec. Gew., wie es sich bei 14° R. oder 17½° C. ergibt, als massgebend angenommen. Um meine Beobachtungen mit denen der Praxis unmittelbar vergleichbar zu machen, habe ich in den Col. 8—10 der Tabelle II die den Col. 5—7 entsprechenden Zahlen ohne Reduction des spec. Gew. auf 4° angeführt, indem ich die (s. o.) Division des spec. Gew. durch 1.00125 unterlassen habe <sup>1)</sup>.

So ergeben sich um 0.082—0.083° geringere Zahlen für  $(\alpha)^D$  und aus diesen die zur directen Anwendung bei 17½° C. geeigneten Formeln:

$$\text{III. } (\alpha)^D = 66.7268 - 0.015534 P - 0.000052396 P^2$$

für Lösungen von P = 5—18 und

$$\text{IV. } (\alpha)^D = 66.3031 + 0.015016 P - 0.0003981 P^2$$

für Lösungen von P = 18—69, woraus sich die Zahlen der Col. 9 ergeben und dann zwischen 8 und 9 die Differenzen der Col. 10 sich zeigen.

Wie ich oben erwähnte, ist auch für die Praxis die genaue Kenntniss des spec. Drehkraft des Rohrzuckers von Wichtigkeit wegen der Anwendung zur Bestimmung des Procentgehaltes von Zuckerlösungen und es ist ferner klar, dass, sobald einmal die spec. Drehung sich als verschieden bei verschiedenen Concentrationen erweist, man auch in die betr. Formeln die wechselnden Werthe von  $(\alpha)^D$  einsetzen muss, je nach der verschiedenen Concentration der zu untersuchenden Lösung.

Ich möchte hier nur auf einiges aufmerksam machen, welches sich aus dem vorhergegangenen ergibt und für Zuckerbestimmungen Werth haben dürfte.

Selbst die höchsten von mir erhaltenen Werthe erreichen nicht die für das Drehungsvermögen des Zuckers neuerdings angegebenen Zahlen für  $(\alpha)^D$  67.07° und 67.3°, während sie mit den Resultaten früherer Beobachter in Einklang sind. Ich habe keine Vermuthung über die Ursache dieser Differenz, ebensowenig aber Ursache, meine Resultate anzuzweifeln, da der von mir angewandte Rohrzucker, obgleich von 3 verschiedenen successiven Krystallisationen stammend, Polarisationszahlen ergeben hat, welche derselben Curve angehören, da ferner der Wild'sche Apparat wenigstens in gewissen Grenzen (s. o.) richtige Ablesungen gestattet, und da ich endlich durch die zahlreichen Beobachtungen die zum Polarisiren unbedingt erforderliche Uebung erlangt zu haben glaube. Ich werde übrigens durch weitere Versuche die Grösse von  $(\alpha)^D$  weiter zu bestimmen suchen, und be-

<sup>1)</sup> Ich habe die Zahlen der Col. 5—7 durch 1.00125 dividirt.

halte mir vor, mit neu hergestelltem reinen Zucker meine Zahlen eventuell zu modificiren.

Nach verschiedenen Angaben sollen für den in Deutschland gebräuchlichen Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparat 26.048 Gr., für den in Frankreich und Belgien üblichen Soleil-Dubosq'schen 16.35 Gr. Rohrzucker in Wasser zu 100 Cc. gelöst werden, um 100 Theile der betreffenden Skalenverschiebung hervorzubringen. Diese Zahlen müssen nach den Untersuchungen, welche höhere Werthe für  $(\alpha)^D$  ergeben haben, vermindert werden <sup>1)</sup>, während sie nach meinen Untersuchungen, ähnlich wie durch die von Wild <sup>2)</sup>, nur sehr unbedeutend sich modificiren <sup>3)</sup>.

Landolt macht darauf aufmerksam, dass man eigentlich von bestimmter Drehung beliebiger Lösungen activer Körper nicht mehr sprechen kann, dass man vielmehr auf die wasserfreie Substanz recurriren muss, indem man die Curven oder die Formeln ermittelt, welche sich aus verschiedenen Beobachtungen ergeben, und indem man dann  $(\alpha)^D$  für  $P = 100$  oder die trockene Substanz berechnet. Landolt macht jedoch weiter darauf aufmerksam, dass bei nicht sehr leicht löslichen Körpern dies Schwierigkeit und Ungenauigkeit hat, indem der Extrapolation jenseit der gemachten Beobachtungen dann zu grosser Raum gegeben wird <sup>4)</sup>.

Beim Zucker, von welchem 2 Theile in 1 Theil Wasser löslich sind, mag eine solche Berechnung zulässig sein und nach Formel II  $(\alpha)^D$  für 100procentige Lösung ( $P = 100$ ) oder reinen Rohrzucker im festen trockenen Zustande  $63.90^\circ$  geben, bei vielen anderen Stoffen, welche höchstens in 10—15procentige Lösung gebracht werden können, ist dies jedoch unzulässig, und es wäre gut, um das zur Charakterisirung und Identificirung von so manchen Stoffen so wichtige, ja unentbehrliche Kennzeichen der spec. Drehung nicht zu verlieren, wenn sich die Chemiker in der Annahme einer gewissermassen conventionellen specifischen Drehung d. h. in 10procentiger Lösung, einigten und diese etwa mit  $(\alpha)10^D$  bezeichneten, denn 10procentige Lösung lässt sich von sehr vielen circumpolarisirenden Körpern herstellen und, wenn dies einmal nicht möglich ist, so operirt man mit 5 oder 2procentiger Lösung und den Symbolen  $(\alpha)5^D$  oder  $(\alpha)2^D$ . Für den Rohrzucker ist nach Formel I

$$(\alpha)10^D = 66.65^\circ.$$

<sup>1)</sup> 16.35 Gr. auf 16.19 Gr. nach Girard und de Luynes, auf 15.976 Gr. nach Dubrunfaut; s. a. die interessante Abhandlung von Scheibler, Zeitschr. d. V. f. Zucker-Ind. im Zollverein Bd. 19, S. 386.

<sup>2)</sup> Siehe Wild, Ueber ein neues Polaristrotometer.

<sup>3)</sup> Betreffs verdünnterer oder noch concentrirterer Lösungen muss dagegen jedenfalls eine Aenderung eintreten.

<sup>4)</sup> Diese Berichte IX, 903, 904.

Biot<sup>1)</sup> hat schon gefunden, dass die spezifische Drehung des Zuckers mit der Concentration der Lösung abnimmt und zwar ziemlich bedeutend, wie sich aus folgenden Zahlen ergibt, welche nach den von Biot angegebenen Daten berechnet sind; hierbei ist P der Procentgehalt der Biot'schen Lösungen, ( $\alpha$ )<sub>r</sub> die spec. Drehung, welche die Anwendung des Biot'schen rothen Glases ergeben hat, ( $\alpha$ )<sub>j</sub> die hieraus auf gewöhnliches Licht nach den Biot'schen Zahlen und ( $\alpha$ )<sup>u</sup> die nach den Angaben von Biot und von Wild<sup>2)</sup> berechnete spezifische Drehung im Natriumlicht.

P	( $\alpha$ ) <sub>r</sub>	( $\alpha$ ) <sup>u</sup>	( $\alpha$ ) <sub>j</sub>
24.999	55.906 °	65.79 °	72.92 °
50.055	55.669	65.49	72.61
65.064	54.117	63.69	70.59

Biot hat ferner versucht<sup>3)</sup>, die Drehung von geschmolzenem wasserfreiem Rohrzucker zu bestimmen, und es ergeben sich aus seinen Beobachtungen die Zahlen ( $\alpha$ )<sub>r</sub> = 43.03° und 41.86°, im Mittel also 42.45°, während derselbe Zucker in 50procentiger Lösung ( $\alpha$ )<sub>r</sub> = 44.34° ergeben hat, so dass auch hier die 100procentige Lösung der 50procentigen gegenüber eine sehr deutliche Abnahme der spec. Drehung gezeigt hat.

Biot hat diese Verminderung sehr wohl bemerkt, jedoch nicht gewagt, den Schluss der Veränderlichkeit der Drehkraft daraus zu ziehen, indem er sich der schwer zu vermeidenden Beobachtungsfehler bewusst war<sup>4)</sup>.

Ich habe den Biot'schen Versuch mit geschmolzenem Zucker nachgeahmt:

300 Gr. Rohrzucker,  
100 - Wasser

wurden auf die von Biot angegebene Weise geschmolzen, abgedampft und in ein aus Glasplatten (Objectträgern) gebildetes Kästchen gegossen, worauf die Dimensionen (l = 0.4835 Decim.) desselben gemessen und an einer anderen gleichzeitig in ein Bechergläschen gegos-

<sup>1)</sup> Mémoires de l'Acad. de l'Institut 13, p. 118.

<sup>2)</sup> Wild, Ueber ein neues Polaristrobometer, Bern 1867, S. 35.

<sup>3)</sup> L. c. p. 130.

<sup>4)</sup> In die Biot'sche Abhandlung (Mémoires de l'Acad. 18, p. 131) hat sich durch einen Druckfehler die Ansicht eingeschlichen, dass der feste geschmolzene Zucker stärker dreht als derselbe in Lösung befindliche, während doch aus den oben angeführten Versuchen sich das Gegentheil ergibt. Biot fährt nämlich fort: „Les rotations observées dans l'état de solidité se trouvent ainsi un tant soit peu plus fortes que celles que l'on déduirait de l'état liquide“, während es augenscheinlich plus faibles heissen muss.

senen und erstarrten Menge des Zuckers die Dichte desselben als 1.52749 durch Wägung in Benzin bestimmt wurde.

Das Polarisiren bot Schwierigkeiten und grosse Ungenauigkeit, weil, wohl wegen nicht völliger Gleichartigkeit der Masse, die Interferenzstreifen zwar zu verminderter Intensität aber nicht zum Verschwinden gebracht werden konnten.

Es ergab sich

$$(\alpha)^D = \frac{\alpha}{l \times d} = \frac{34^\circ 38.7'}{0.4885 \times 1.52749} = 46.909^\circ.$$

Die Lösung von 9.5699 dieses Zuckers zu 91.6704 Gr. Flüssigkeit zeigte ein spezifisches Gewicht 1.0405 und eine Drehung von  $5^\circ 12.45'$  im 100 Mm.-Rohr, woraus nach

$$\frac{5^\circ 12.45' \times 91.6704}{9.5699 \times 1 \times 1.0392} = 48.001$$

sich  $(\alpha)^D$  zu  $48^\circ$  berechnet.

Es zeigte also auch hier der Zucker in Lösung eine nicht unbedeutend stärkere Drehung als im festen Zustande. Uebrigens ist, abgesehen von der Ungenauigkeit der Ablesung, die so erhaltene Zahl für  $(\alpha)^D$  des festen Rohrzuckers nicht verwendbar, indem bekanntlich der bis zur Verdampfung des Wassers erhitzte Rohrzucker bedeutende Veränderungen erleidet, was sich nicht nur durch die stark gelbe Farbe und das verminderte Rotationsvermögen  $(\alpha)^D$  von  $66-67^\circ$  auf  $48^\circ$ ), sondern auch durch das erlangte starke Reduktionsvermögen für Kupferoxyd, welches die Lösung der geschmolzenen Masse zeigte, documentirte.

### 363. M. Schmitz: Ueber das spezifische Drehungsvermögen des Rohrzuckers.

(Eingegangen am 18. Juli; verl. in d. Sitzung vom 23. Juli von Hrn. Eug. Sell.)

Die neuern Bestimmungen der spec. Drehung solcher activen Substanzen, welche sich nur in gelöstem Zustande untersuchen lassen, haben bekanntlich dargethan, dass jene Grösse nicht, wie man früher vielfach glaubte, eine constante ist, sondern dass dieselbe mit der Concentration der angewandten Lösung sich ändert. Sie nimmt mit steigender Verdünnung entweder zu oder ab und zwar bei den verschiedenen Substanzen in ungleich starkem Grade. Die aus den Lösungen ermittelten Zahlen drücken daher nicht die wirkliche spezifische Drehung des reinen activen Körpers aus, sondern durch Einfluss der indifferenten Flüssigkeit mehr oder weniger geänderte Werthe und Landolt <sup>1)</sup> zeigte, auf welchem Wege und mit welchem Grade von Sicherheit man aus diesen letztern die wahre Constante ableiten kann.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 901.

Zu den Substanzen, deren Drehungsvermögen bis dahin für ganz unveränderlich galt, gehört der Rohrzucker und es wurde darauf bekanntlich eine wichtige Bestimmungsmethode dieses Körpers, die optische Saccharimetrie gegründet. Nachdem nun aber kürzlich Tollens <sup>1)</sup> nachgewiesen hat, dass bei Traubenzucker die spec. Rotation bei steigender Verdünnung der Lösungen zunimmt, erschien es durchaus geboten, auch den Rohrzucker in dieser Hinsicht einer nochmaligen genauen Prüfung zu unterwerfen. Ich habe diese Versuche auf Veranlassung des Hrn. Prof. Landolt in dessen Laboratorium ausgeführt und theile in Folgendem die erhaltenen Resultate mit.

Unter der Voraussetzung, dass die spec. Drehung des Rohrzuckers constant sei, haben verschiedene Beobachter Bestimmungen derselben ausgeführt, von welcher diejenigen, welche sich auf den gelben Natriumstrahl beziehen, in der folgenden Tabelle nach abnehmender Concentration zusammengestellt sind.

Tabelle I.

Beobachter	Gramme Zucker in 100 Cc.	$[\alpha]^D$	Beobachtungsjahr
Arndtsen <sup>2)</sup> . . . . .	77.894	67.02	1858
- . . . .	47.276	67.33	-
- . . . .	33.891	66.86	-
Wild <sup>3)</sup> . . . . .	30.276	66.417	1865
Tuchs Schmid <sup>4)</sup> . . . . .	27.441	66.48	1870
Hesse <sup>5)</sup> . . . . .	20.000	66.45	1875
Calderon <sup>6)</sup> . . . . .	19.971	67.08	1876
Krecke <sup>7)</sup> . . . . .	16.470	67.024	1867
Girard et de Luynes <sup>8)</sup>	16.350	67.31	1875
Hesse . . . . .	10.000	66.50	1875
Calderon . . . . .	9.986	67.12	1876
Hesse . . . . .	6.000	66.67	1875
Oudemans jun. <sup>9)</sup> . . . . .	5.877	66.90	1873
Hesse . . . . .	3.000	67.05	1875
- . . . .	2.000	67.39	-
- . . . .	1.000	67.95	-

Aus dieser Tabelle ersieht man schon, dass die spec. Drehung des Zuckers, wie sie seit 1865 mit den vervollkommenen Instrumenten von Wild u. Laurent erhalten wurde, im Allgemeinen um so höher ausfiel, je geringer die Concentration der angewandten Lösungen war.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1531.

<sup>2)</sup> Arndtsen, Ann. Chim. Phys. 3, Bd. 54, p. 403.

<sup>3)</sup> Wild, Polaristrobometer. Bern 1865.

<sup>4)</sup> Tuchs Schmid, Journal f. prakt. Chemie [2] 2, p. 235.

<sup>5)</sup> Hesse, Liebigs Ann. Bd. 176, p. 97.

<sup>6)</sup> Calderon, Compt. rend. Bd. 83, p. 893.

<sup>7)</sup> Krecke, De Verhouding van Wijnsteenzuur tegenover gopolariseerd Licht. Utrecht 1867. Dissert.

<sup>8)</sup> Girard et de Luynes, Compt. rend. Bd. 80, p. 1354.

<sup>9)</sup> Oudemans jun., Pogg. Ann. Bd. 148, p. 850.



Die Bestimmungen, welche ich ausführte, hatte einen doppelten Zweck:

1) Die Feststellung der spec. Rotation des reinen Zuckers im wasserfreien Zustande (die wissenschaftliche Constante), abgeleitet aus einer Anzahl von Lösungen. Hierzu waren die wirklichen, d. h. auf Wasser von 4° Cels. als Einheit bezogenen specifischen Gewichte der Zuckerlösungen in die Rechnung einzuführen, und ausserdem habe ich sämtliche Wägungen auf den luftleeren Raum reducirt.

2) Die Ermittlung der spec. Rotation und deren Veränderlichkeit mit Bezug auf die practische Saccharimetrie. Da hierbei die Zuckerlösungen in Messkolben dargestellt werden, welche mit Wasser von 17.5° geaicht sind, so waren die spec. Gewichte auf diese Temperatur zu beziehen und ferner hatte die Reduction der Gewichte zu unterbleiben.

Was zunächst die Darstellung des reinen Zuckers betrifft, so geschah dieselbe in der Weise, dass man 1 Kilogr. gepulverten Candiszucker in  $\frac{1}{4}$  Kilogr. Wasser in der Siedhitze löste, die filtrirte heisse Lösung in einer Porzellanschale mit 2 Kilogr. absolutem Alkohol versetzte und unter häufigem Umrühren erkalten liess. Der hierbei als Krystallmehl sich abcheidende Zucker wurde auf Filter gebracht, zur Entfernung von Invertzucker erst mit verdünntem, dann starkem Alkohol ausgewaschen und zuletzt bei 60° getrocknet. Das auf diese Weise dargestellte Produkt zeigte einen Aschengehalt von nur 0.005 pCt. und gab mit Fehling'scher Lösung nicht die mindeste Abscheidung von Kupferoxydul; Candiszucker bewirkt bekanntlich meist erhebliche Reduction.

Die Lösungen wurden nicht in Messkolben, sondern stets durch Wägung des Zuckers und des hierauf zugesetzten Wassers hergestellt, worauf dann die Bestimmung des spec. Gewichts folgte. Hierzu diente das von Sprengel<sup>1)</sup> angegebene Pyknometer, welches gegen Temperaturunterschiede äusserst empfindlich ist, sowie auch ein sehr genaues Einstellen der Flüssigkeit erlaubt. Dasselbe wurde in ein Wasserbad eingesenkt und zwar habe ich diesem stets die Temperatur von 20° ertheilt, welche sich leichter constant halten lässt als diese von 17.5°. Zu den Wägungen, die man sämtlich nach der Substitutionsmethode vornahm, diente ein Gewichtssalz von G. Westphal in Celle, dessen Richtigkeit nach absolutem Maasse durch Vergleichung mit einem Normalkilogramm festgestellt worden war.

Die Bestimmung der Drehungswinkel wurde, um möglichste Sicherheit zu erhalten, mit Hilfe von drei verschiedenen Polarisationsapparaten und unter Anwendung ungleich langer Röhren ausgeführt. Die Instrumente waren:

<sup>1)</sup> Sprengel, Pogg. Ann. 150, p. 459.

1) ein Wild'sches Polaristrobometer von Hermann und Pfister in Bern,

2) ein Polaristrobometer nach Laurent<sup>1)</sup>, sog. Halbschattenapparat, für Röhren bis zu 3 Decimeter Länge, verfertigt von Dr. Hofmann in Paris,

3) ein gewöhnlicher Polarisationsapparat nach Mitscherlich mit 2 Nicol'schen Prismen und Röhren bis zu 1 Meter Länge, verfertigt von Dr. Meyerstein in Göttingen.

Zur Messung der Röhrenlängen diente ein Kathetometer von Schubart in Genf, welches eine Genauigkeit von  $\pm 0.02$  Mm. zuließ. Nach der gefälligen Mittheilung des Hrn. Prof. Wüllner zeigte dasselbe bei der Vergleichung mit einem Normalmeterstabe von Starke und Kammerer in Wien, sowie einer Theilmachine von Bianchi in Paris auf die Länge eines halben Meters Differenzen, welche unterhalb 0.03 Mm. blieben.

An dem Wild'schen Instrumente wurden in jedem der 4 Quadranten, an den beiden andern in jedem der zwei Halbkreise durchschnittlich 10 Ablesungen mit gefüllter und 10 mit leerer Röhre vorgenommen. Obgleich Temperaturveränderungen nach Tuchschnid<sup>2)</sup> ohne Einfluss auf die spec. Drehung des Zuckers sind, so führte ich doch alle Polarisationen bei derselben Temperatur und zwar 20° aus. Hierzu waren die Röhren mit einem Wasserbade umgeben. Als Lichtquelle diente stets die Natriumflamme.

Die Untersuchung wurde auf 8 Lösungen ausgedehnt, welche mit Zugrundelegung der auf das Vacuum reducirten Wägungen folgende Zusammensetzung besaßen:

Tabelle II.

Lösung No.	In 100 Gewth.-Lösung		Spec. Gewicht bei 20° bezogen auf Wasser von 4° d	Gramme Zucker in 100 Cc. Lösung c = p . d
	Zucker p	Wasser q		
I	64.9775	35.0225	1.31650	85.5432
II	54.9643	45.0357	1.25732	69.1076
III	39.9777	60.0223	1.17664	47.0392
IV	25.0019	74.9981	1.10367	27.5938
V	16.9926	83.0074	1.06777	18.1442
VI	9.9997	90.0003	1.03820	10.3817
VII	4.9975	95.0025	1.01787	5.0868
VIII	1.9986	98.0014	1.00607	2.0107

Hierfür ergaben sich an den 3 Apparaten für Röhren von der Länge l nachstehende Ablenkungswinkel  $\alpha$ :

<sup>1)</sup> Laurent, Dinglers polyt. Journ. 223, 608.

<sup>2)</sup> Tuchschnid, Journ. f. pract. Chemie [2] 2, p. 286.

Tabelle III.

Lösung No.	Wild		Laurent		Mitscherlich	
	l in Mm.	$\alpha$	l	$\alpha$	l	$\alpha$
I	99.92	56.098°	99.92	56.084°	—	—
II	219.79	100.181	200.48	91.212	—	—
	—	—	300.08	186.606	—	—
III	99.92	31.133	99.92	31.161	—	—
	—	—	219.79	68.524	—	—
IV	219.79	40.316	219.79	40.288	—	—
	—	—	300.08	55.004	—	—
V	219.79	26.519	219.79	26.503	1000.65	120.761°
	—	—	300.08	36.197	—	—
VI	219.79	15.188	219.79	15.187	—	—
	—	—	300.08	20.748	—	—
VII	219.79	7.473	300.08	10.152	1000.65	33.837
VIII	219.79	2.977	200.48	2.693	1000.65	18.325

Die obigen Ablenkungswinkel wurden nun behufs Vergleichung derselben auf eine Rohrlänge von 1 Decimeter berechnet und sodann aus dem Mittel dieser Werthe die spec. Drehung nach der Formel  $[\alpha] = \frac{100 \alpha}{c}$  abgeleitet. Tabelle IV enthält die hierbei sich ergebenden

Resultate:

Tabelle IV.

Lösung No.	$\alpha$ für 1 Decimeter			Mittel	$[\alpha]^D$
	Wild	Laurent	Mitscherlich		
I	56.138°	56.129°	—	56.134° ± 0.006	65.620° ± 0.005
II	45.580	45.497	—	45.533 ± 0.043	65.919 ± 0.036
	—	45.523	—	—	—
III	31.158	31.186	—	31.174 ± 0.014	66.272 ± 0.018
	—	31.177	—	—	—
IV	18.348	18.328	—	18.335 ± 0.011	66.441 ± 0.017
	—	18.330	—	—	—
V	12.066	12.058	12.063°	12.064 ± 0.005	66.488 ± 0.012
	—	12.062	—	—	—
VI	6.911	6.910	—	6.912 ± 0.002	66.574 ± 0.012
	—	6.914	—	—	—
VII	3.400	3.383	3.382	3.388 ± 0.010	66.609 ± 0.118
VIII	1.355	1.343	1.332	1.343 ± 0.012	66.802 ± 0.330

Hieraus folgt mit völliger Sicherheit, dass das spec. Drehungsvermögen des Rohrzuckers nicht constant ist, sondern mit steigender Verdünnung in nicht unerheblichem Grade zunimmt. Für eine Verminderung der Concentration von 85.5432 (Lösung I) auf 2.0107 (Lösung VIII) vermehrt sich dasselbe von 65.620° auf 66.802°, also um mehr als 1°.

Stellt man die Abhängigkeit der spec. Drehung  $[\alpha]$  von dem Wassergehalt der Lösung  $q$  graphisch dar, so ergibt sich eine Curve,

welche beträchtlich von der geraden Linie abweicht und deren Steigung für die concentrirten Lösungen eine grössere ist als für die verdünnteren. Dasselbe kann durch eine Formel von der Form  $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$  ausgedrückt werden, welche sich mit hinsichtlicher Genauigkeit an die Beobachtungen anschliesst. Zur Berechnung der Constanten habe ich zunächst die Lösungen I, III, V, sodann II, IV und VI gewählt und die Mittel der erhaltenen Zahlen genommen, wodurch sich die Gleichung

$$[\alpha] = 64.156 + 0.051596 \cdot q - 0.00028052 \cdot q^2$$

ergab, welche folgende Uebereinstimmung mit den beobachteten Werthen zeigt. <sup>1)</sup>

Tabelle V.

Lösung No.	q	[ $\alpha$ ] <sup>D</sup>		Differenz
		beobachtet	berechnet	
I	35.0225	65.620 °	65.619 °	+ 0.001
II	45.0857	65.888	65.911	- 0.023
III	60.0228	66.272	66.242	+ 0.030
IV	74.9981	66.441	66.448	- 0.007
V	88.0074	66.448	66.506	- 0.018
VI	90.0003	66.574	66.528	+ 0.046
VII	95.0025	66.609	66.526	- 0.083

Nach der obigen Formel ist somit die spec. Rotation des Zuckers im wasserfreien Zustande bei der Temperatur 20°

$$[\alpha] = 64.156^\circ.$$

Für die Zwecke der Saccharimetrie habe ich ferner noch Formeln berechnet, welche die Veränderlichkeit der spec. Rotation mit wechselnder Concentration c, d. h. der Anzahl Gramme Zucker in 100 Cc. Lösung darstellen. Hierzu wurden zunächst die nicht auf das Vacuum reducirten Wägungen und ferner die spec. Gewichte, welche sich auf Wasser von 17.5° als Einheit beziehen, zu Grunde gelegt und daraus die Concentration der dargestellten Lösungen sowie mit Hilfe der früher angegebenen Drehungswinkel ihre spec. Rotation berechnet. Die so erhaltenen Beobachtungswerte dienten dann zur Ableitung folgender Interpolationsformeln. <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Obgleich, wie aus Tabelle IV ersichtlich, die für die Lösung VIII gefundenen Drehungswinkel sehr wenig untereinander abweichen, zeigen die hieraus berechneten Werte für [ $\alpha$ ] doch Differenzen, welche über  $\pm 0,3^\circ$  betragen. Es sind daher solche verdünnte Lösungen zur Berechnung der Formeln nicht mehr sicher verwendbar. Die obige Gleichung giebt für Lösungen, deren Wassergehalt über 90 pCt. beträgt, Werte, welche wieder etwas abnehmen, aber doch noch innerhalb der Beobachtungsfehler liegen, und für  $q = 100$  resultirt [ $\alpha$ ] = 66.510. — Sie kann daher zur Interpolation der spec. Drehungen solcher verdünnter Lösungen nicht mehr benutzt werden. Hierzu dienen die nachstehend angeführten Formeln 2) und 3).

<sup>2)</sup> Aus den Formeln mit c lässt sich die spec. Drehung des wasserfreien Zuckers nicht ableiten. Vergl. Landolt, diese Berichte IX, 803, Note.

Aus den Lösungen I, III, V und II, IV, VI ergab sich im Mittel die Gleichung:

1)  $[\alpha]^D = 66.453 - 0.00123621 \cdot c - 0.000117037 c^2$ ,  
welche die Veränderlichkeit der spec. Drehung des Zuckers innerhalb der Concentration  $c = 85.6895$  bis  $c = 10.3994$  umfasst.

Da bei der Saccharimetrie nur verdünnte Lösungen Anwendung finden, z. B. beim Soleil-Scheibler'schen Apparate solche bis zu 26.048 Gr., beim ursprünglichen Soleil'schen bis zu 16.35 Gr. Zucker in 100 Cc., so waren noch Formeln von Werth, welche sich an die geringen Concentrationen mit möglichster Genauigkeit anschliessen. Aus den Lösungen IV, V und VI resultirte die Gleichung:

2)  $[\alpha]^D = 66.639 - 0.0208195 \cdot c + 0.00034603 c^2$ ,  
und endlich habe ich noch eine Formel mit bloß 2 Constanten berechnet, welches ein proportionales Wachstum der spec. Rotation bei abnehmenden schwachen Concentrationen voraussetzt. Hierzu dienten einerseits die Lösungen IV und VI, andererseits V und VII und als Mittel der Werthe für A und B ergab sich:

$$3) [\alpha]^D = 66.541 - 0.00841532 c.$$

Der Grad der Uebereinstimmung dieser 3 Formeln mit den Beobachtungen geht aus folgender Tabelle hervor, in welche noch 3 Bestimmungen aufgenommen sind, welche Hr. Landolt vor längerer Zeit ausgeführt hat. Von den hierzu angewandten Lösungen war die erste  $\alpha$  mit Hilfe aus verdünntem Alkohol umkrystallisirtem Zucker dargestellt worden, zur Bereitung der beiden anderen b und c diente Raffinade.

Tabelle VI.

Lösung No.	c	$[\alpha]^D$ beobachtet	$[\alpha]^D$ berechnet nach					
			Formel 1	Differenz	Formel 2	Differenz	Formel 3	Differenz
I	85.6895	65.508	65.492	- 0.016	—	—	—	—
II	69.2258	65.776	65.806	+ 0.030	—	—	—	—
III	47.1195	66.158	66.135	- 0.023	—	—	—	—
IV	27.6407	66.328	66.329	+ 0.001	—	—	66.308	- 0.020
V	18.1751	66.375	66.392	+ 0.017	—	—	66.388	+ 0.013
VI	10.3994	66.460	66.427	- 0.033	—	—	66.453	- 0.007
VII	5.0955	66.495	66.444	- 0.051	66.542	+ 0.047	66.498	+ 0.003
a	20.865	66.330	66.376	+ 0.046	66.355	+ 0.025	66.365	+ 0.035
b	10.068	66.424	66.429	+ 0.005	66.464	+ 0.040	66.456	+ 0.032
c	2.4995	66.556	66.449	- 0.107	66.589	- 0.033	66.520	- 0.036

Wie man sieht, schliesst sich für die verdünnten Lösungen die Formel mit 2 Constanten (3) mit hinreichender Sicherheit an die Beobachtungen an. Die Anwendung dieser Formel zur Berechnung saccharimetrischer Tabellen werde ich an einer anderen Stelle veröffentlichen.

Aachen, den 16. Juli 1877.

**364. Alex. Naumann: Ueber Destillation von Benzol, Toluol und Xylol durch eingeleiteten Wasserdampf.**

(Eingegangen am 23. Juli.)

Nachbeschriebene Untersuchung hatte den Zweck, für Gemenge von Wasser mit Benzol, mit Toluol und mit Xylol neben den Siedetemperaturen insbesondere auch das Mengenverhältniss kennen zu lernen, in welchem Wasser und die genannten Kohlenwasserstoffe sich verflüchtigen und im Destillat vorfinden.

**I. Das Versuchsverfahren.**

Als Siedegefäss wurde eine aufrecht gestellte tabulirte Vorlage angewandt. Die Wasserdämpfe wurden unten von der Seite durch den Tubulus in den Kohlenwasserstoff eingeleitet, um die Erwärmung der über der Rohrmündung befindlichen Flüssigkeitsschicht durch das vom Wasserdampf durchströmte Glasrohr zu vermeiden. Letzteres war ausserhalb des Siedegefässes mit einem dicken Kautschukrohr überzogen zur Verringerung der Condensation von Wasserdampf. Das Siedegefäss war bis zum Stopfen im Ganzen 340 Mm. hoch. Die Mündung des Dampfleitungsrohrs befand sich etwa im Mittelpunkt des unteren, nahezu kugelförmigen Raumes, 50 Mm. über dem Boden und 290 Mm. unter dem Stopfen. Der nahezu cylinderförmige Hals hatte einen inneren Durchmesser von 40 Mm. Der Stopfen besass zwei oder drei Durchbohrungen, eine für das in den Kühler führende Abzugsrohr und eine oder zwei für einzusetzende Thermometer, welche in dem Stopfen verschiebbar waren und je nach Belieben in die Flüssigkeit oder in den darüber befindlichen Dampfraum eingesenkt werden konnten.

Um einen etwaigen Einfluss geringerer oder stärkerer Wiederverdichtung gebildeter Dämpfe zu ins Siedegefäss zurückfliessender Flüssigkeit auf das Mengenverhältniss der nicht condensirten, sondern überdestillirenden Bestandtheile kennen zu lernen, wurden nacheinander verschiedene Aufsatzröhren angewandt. Das als kurzes Aufsatzrohr bezeichnete war in gewöhnlicher Weise unmittelbar über dem Stopfen umgebogen; ein zweites stieg 330 Mm. lang an bis zur Umbiegung in das Kühlrohr. Ferner wurden zwei verschieden construirte Linnemann'sche Aufsatzröhren, *a* und *b*, angewandt. Bei *a* folgten von unten nach oben auf 8 Platindrahtnetznapfchen 2 Erweiterungen, in deren zweiter sich das Thermometergefäss befand; bei *b* folgten auf 2 Napfchen 1 Kugel, dann wieder 3 Napfchen und schliesslich eine zweite Kugel, in welcher sich das Thermometergefäss befand.

Das überdestillirende Flüssigkeitsgemenge wurde in graduirten Glasröhren aufgefangen, und nachdem sich das Wasser unter dem

klaren Kohlenwasserstoff vollständig abgesetzt hatte, wurden die Volums der beiden Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Zimmertemperatur bestimmt. Das Volumverhältniss des nämlichen Kohlenwasserstoffes zum mit übergegangenem Wasser und die Siedetemperatur waren constant, so lange die Mündung des Dampfleitungsrohres sich noch in dem Kohlenwasserstoff befand und in Folge dessen über derselben ein trübes Flüssigkeitsgemenge erhalten wurde. Sobald aber das condensirte Wasser an die Mündung des Dampfleitungsrohres heranreichte, so änderten sich die Temperaturen und das Mengenverhältniss der überdestillirten Flüssigkeiten, dabei wurde die überstehende Flüssigkeit allmählich klar durch Absetzen der vorher suspendirten Wassertröpfchen.

## II. Benzol und Wasser.

Das angewandte Benzol besass bei 20° das spec. Gewicht 0.8773 bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur und einen Siedepunkt von 79.5° bei einem Barometerstand von 747 Mm. (red.). In nachfolgender Tabelle sind die beobachteten Werthe zusammengestellt. Die links durch Klammern angedeutete Verbindung bezeichnet Versuche, welche in einer Folge ausgeführt wurden, so dass nur die Vorlage gewechselt wurde. Die Abkürzung i. M. bedeutet im Mittel. Die eingeklammerten Werthe der fünften Columne sind aus denjenigen der vierten durch Subtraction von 290 abgeleitet und umgekehrt. Die Höhe der Flüssigkeit ist von der Mündung des Dampfleitungsrohres an aufwärts zu verstehen.

Versuchs- Nummer	Barometer- stand (unred.) Mm.	Temperatur des		Höhe		Ueber- destillierte Flüssigkeit Ccm.	Dauer Min.	Auf 100 Ccm. Benzol kommen Wasser Ccm.
		der Flüssigkeit	des Dampfs	des Dampfraums Mm.	der Flüssigkeit Mm.			
1.	{ 741.5	68.5—68.8°	—	140	(150)	115.5	kurz	8.4
2.	{ 741.5	68.8—69°	—	—	—	136	kurz	8.3
3.	{ 741.5	69—69.2°	—	230	(60)	133.3	kurz	8.3
4.	{ —	68.8—70.2°	—	(75)	215	107.3	8	8.8
5.	{ —	70.2°	—	—	—	138	10	8.9
6.	{ —	70.2—70.5°	—	(240)	50	152.3	10	8.7
7.	755	69.8°	69.8°	—	—	137.5	45	8.6
8.	752.5	68.8—69°	69.7—69.3°	70	(220)	126.8	26	8.4
9.	{ 737	68—68.2°	68.5—69.4°	75—160	(215—130)	116.5	9	8.4
10.	{ 737	68.3—68.5°	69°	160—210	(130—80)	148.8	—	8.5
11.	{ —	68.9°	69.6° i. M.	120—190	(170—100)	115.5	18	8.7
12.	{ —	69°	69.7° i. M.	190—215	(100—75)	149.8	23	8.7
13.	747.5	68.4—68.6°	69.3° i. M.	150—160	(140—130)	119.2	42	7.9
14.	{ 741.7	68.4°	68.7°	0—70	(290—220)	118.5	30	8.4
15.	{ 741.7	68.4° i. M.	68.8° i. M.	75	(215)	127	50	8.5
16.	{ 740	68.2° i. M.	68.8° i. M.	75—105	(215—185)	118	20	8.2
17.	{ 740	68.4°	69.1° i. M.	—	—	119.6	lange	8.7
18.	742.5	(69°) <sup>1)</sup>	unten: 69.4° i. M. in a: 67.9° i. M. in b: 67.8° i. M.	150—160	(140—130)	117	lange	8.1
19.	746	(69°) <sup>1)</sup>		150—160	(140—130)	116	lange	8.4

<sup>1)</sup> Beeinflusst durch den Druck der auf dem Dampfraum lastenden Flüssigkeitssäule im aufgesetzten Linnemann'schen Rohr.

kurzes  
Anfangs-  
rohr.

330 Mm.  
langes Auf-  
satzrohr.

Länge  
a. mannsche  
Aufsatz-  
b. rohren.



Temperatur des siedenden Gemenges von Benzol und Wasser und der Dämpfe. Unter den angegebenen Versuchsbedingungen war die Temperatur des Dampfgemenges im Mittel um  $0.6^\circ$  höher als die Temperatur des Gemenges der Flüssigkeiten. Im Versuch 7 zeigten zwei eingesenkte Thermometer und in den Versuchen 8—17 gab ein im Pfropfen verschiebbares Thermometer folgende Temperaturen, welche wiederum das Mittel der bei den einzelnen Destillationsversuchen von Zeit zu Zeit beobachteten und beiderseitig um einige Zehntel Grad schwankenden Einzelangaben sind:

Versuchs- Nummer	Temperatur		Unter- schied
	des Flüssig- keits- gemenges	der Dämpfe	
7.	69.3	69.8	0.5
8.	68.9	69.5	0.6
9.	68.1	69.0	0.9
10.	68.4	69.0	0.6
11.	68.9	69.6	0.7
12.	69	69.7	0.7
13.	68.5	69.3	0.8
14.	68.4	68.7	0.3
15.	68.4	68.8	0.4
16.	68.2	68.8	0.6
17.	68.4	69.1	0.7

Im Mittel  $0.6$

Im Allgemeinen nimmt bei dem nämlichen Versuch unter sonst gleich bleibenden Verhältnissen die Temperatur mit der Dauer um wenige Zehntel Grade zu, wie dies auch sonst bei Destillationen theils in Folge der raschen Verminderung der von der Flüssigkeit absorbierten und den Siedefässen anhaftenden Luft der Fall ist. Rascheres Zuströmen von Wasserdampf erhöht die Temperatur ebenfalls. Hiermit hängen die auch bei gleichbleibender Grösse der Flamme unter dem Siedefäss für Wasser beobachteten Temperaturschwankungen zusammen, indem das Sieden des Wassers trotz eingeworfener poröser Körper, wie Stückchen von Ziegelsteinen, und somit auch das Einströmen des Wasserdampfs mit der Dauer des Versuchs an Gleichmässigkeit abnimmt durch periodisch eintretende Ueberhitzungen. Die Temperatur des Dampfgemenges pflegte häufiger und stärker zu schwanken als diejenige des Flüssigkeitsgemenges. Nachstehende von links nach rechts auf einander folgende Temperaturbeobachtungen bei der für die Versuche 16 und 17 ausgeführten Destillation sowie bei derjenigen für die Versuche 11 und 12 mögen als eingehendere Belege dienen:

	Dampf: $68.5^\circ$	$68.6, 68.8$	$68.8, 69.2, 68.8, 68.8,$
16 u. 17	Flüssigkeit: $68^\circ, 68.2$	$68.2, 68.3$	$68.4$
	$69.2^\circ, 69$	$68.9, 69.2, 69.3, 69.3$	
	$68.4^\circ$		

11 u. 12	Dampf: 69.5°	70	69.5	69.5, 69.5, 69.3, 69.4, 69.8, 70,
	Flüssigkeit: 68.9°	68.9	68.9	
	69.5°, 69.8, 70	69.5, 70, 69.5, 69.5	70, 69.7, 69.7	
	68.9°	69	69.1	

Der Ueberschuss der Dampftemperatur über die Flüssigkeitstemperatur besteht jedoch nur so lange, als durch unmittelbares Einmünden des Wasserdampfs in das Benzol ein wirkliches trübes Flüssigkeitsgemenge erhalten wird. Er schlägt um, sobald die Dampfrohrmündung in condensirtes Wasser taucht und dadurch eine Theilung in Wasser und überstehendes klares Benzol eintritt. In einem solchen Falle wurde ein baldiges Steigen der Dampftemperatur von 69.4° bis 70.5° und der Flüssigkeitstemperatur in der Nähe der Benzoberfläche bis 74° beobachtet, während an der Grenze von Benzol und Wasser 77° herrschten. Dann wird auch das Verhältniss der überdestillirenden Flüssigkeiten ein wesentlich anderes.

Der besprochene Temperaturunterschied zwischen Dampf und siedendem Flüssigkeitsgemenge macht sich in geringerem Maasse noch geltend zwischen Dampf und im Steigrohr condensirter Flüssigkeit. Bei Anwendung eines Linnemann'schen Aufsatzrohrs mit eingesetztem Thermometer zeigte letzteres beim Beginn des Siedens, oder beim Wiederbeginn desselben nach kurzer Unterbrechung behufs Zurücklaufens condensirter Flüssigkeit, eine höhere Temperatur, welche in dem Maasse, als durch wieder condensirte Flüssigkeit die Thermometerkugel mehr und mehr umspült wurde, bis um 0.3° sank.

### III. Toluol und Wasser.

Das angewandte Toluol besass bei 20° das spec. Gewicht 0.8657, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, und einen Siedepunkt von 108.5° bei einem Barometerstand von 749.5 Mm. (red.).

Für die nachfolgende Zusammenstellung der Beobachtungswerthe gelten die gleichen Bezeichnungen wie für Benzol und Wasser:

Barometerstand (unred.) Mm.	Temperatur		Höhe		Ueberdestillirte Flüssigkeit Cc.	Dauer Min.	Auf 100 Cc. Toluol kommen Wasser Cc.	Kurzes Aufsatzrohr Rohr b
	der Flüssigkeit	des Dampfs	des Dampf-raums Mm.	der Flüssigkeit Mm.				
1. (754.5	82.5°	84.1°	130—170	(160—120)	116.4	12	21.1	}
2. (754.5	82.6° i. M.	84.3° i. M.	170—205	(120—85)	139.7	14	20.3	
3. (752.5	81.8—82.1°	83.6—83.9°	160—155	(130—135)	115	50	21.5	
4. (752.5	82.8°	84.1°	155—180	(135—110)	142.3	13	21.2	
5. 751.5	in b: 82.1°	in b: 83°	150	(140)	114	32	21.3	

Für das siedende Gemenge von Toluol und Wasser überstieg demnach die Temperatur des Dampfgemenges um 1.6—1.8° diejenige des Flüssigkeitsgemenges.

## IV. Xylol und Wasser.

Das angewandte Xylol besass bei 20° das spec. Gewicht 0.8616, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, und siedete zwischen 132.5 und 138.5° bei einem Barometerstand von 752 Mm.

Barometerstand (inred.) Mm.	Temperatur		Höhe		Ueberdestillirte Flüssigkeit Cc.	Dauer Min.	Auf 100 Cc. Xylol kommen Cc.	Wasser	kurzes Aufsatzrohr Rohr a
	der Flüssigkeit	des Dampfs	des Dampf-raums Mm.	der Flüssigkeit Mm.					
1. 751	88.7—89.1°	91.3—91.7	160—180	(230—110)	114.6	14	45.0		}
2. 751	89.2°	91.6 i. M. (91.7°)	180—200	(110—90)	138.4	17	44.7		
3. 751	in a: 90°	in a: 90.5°	160	—	53.5	—	42		

Für Xylol und Wasser übertrifft also die Dampftemperatur um 2.6°—2.4° diejenige der Flüssigkeit.

## V. Allgemeinere Ergebnisse.

Werden, wie in dem eingehaltenen Versuchsverfahren, störende Nebeneinflüsse (wie die Erwärmung der Kohlenwasserstoffschicht durch das Wasserdampfzuleitungsrohr und die Einmündung des letzteren in condensirtes Wasser) vermieden, so ergibt sich eine constante Siedetemperatur für jedes der untersuchten Flüssigkeitsgemenge, sowie ein constantes Mengenverhältnisse der beiden überdestillirenden Bestandtheile der Gemenge, unabhängig von der Schnelligkeit der Destillation, unabhängig von der Höhe der Flüssigkeitsschicht über dem eintretenden Wasserdampf bis zu der niedersten beobachteten Höhe von 50 Mm. herab und unabhängig von der Höhe des über dem siedenden Gemenge sich befindenden und von der Dampf-mischung erfüllten Raums.

Aus den in obigen Tabellen aufgeführten Versuchsreihen ergeben sich folgende Mittelwerthe für die Siedetemperaturen und das Mengenverhältniss der Bestandtheile der Destillate:

	Siedetemperaturen des Flüssig- des Dampf- keitsgemenges gemenges		Unter- schied	
Benzol u. Wasser:	68.5°	69.1°	0.6°	des Benzols allein 79.5°
Toluol u. Wasser:	82.4°	84.1°	1.7°	des Toluols allein 108.5°
Xylol u. Wasser:	89.0°	91.5°	2.5°	des Xylols allein 135.5°

Die Siedetemperatur der Gemenge liegt also in allen Fällen noch niedriger als diejenige des Bestandtheils vom niedrigeren Siedepunkt. Es hat dies wohl darin seinen Grund, dass die Anziehung der betreffenden ungleichartigen Moleküle geringer ist, als diejenige der gleichartigen unter sich, wie auch die Nichtmischbarkeit der Bestandtheile bezeugt.

Der bei den verschiedenen Flüssigkeitsgemengen verschieden grosse Ueberschuss der Temperatur der Dämpfe über diejenige der Flüssigkeit ist besonders auffällig. Der Unterschied nimmt bei den verschiedenen Gemengen zu mit der Annäherung des Siedepunkts an denjenigen des Wassers. Die Vermuthung, dass vielleicht die Abkühlung von aussen dabei eine Rolle spiele und dann das nämliche Gemenge bei anderen Abkühlungsverhältnissen eine Aenderung des Temperaturunterschieds zeigen würde, wurde wenigstens insofern durch den Versuch bestätigt, als bei Anwendung eines Siedegefässes von geringeren Dimensionen für das Toluol-Wasser-Gemenge der Temperaturunterschied zwischen Dampf und Flüssigkeit  $1^{\circ}$  betrug gegen  $1.6$ – $1.8^{\circ}$  bei den obigen Versuchen, während in Uebereinstimmung mit letzteren auf 100 Volume Wasser 21.2 Volume Toluol übergingen. Hiermit möchte auch das oben erwähnte stärkere Schwanken der Dampftemperaturen im Vergleich zu demjenigen der Flüssigkeitstemperaturen in Beziehung stehen, da die Bedingungen der Abkühlung des Dampfraums von aussen während der Dauer eines Versuchs nicht stets genau die gleichen sind.

Zum Vergleich wurde in dem gewöhnlich angewandten Apparat Schwefelkohlenstoff durch Wasserdampf destillirt. Als Siedetemperatur wurden in der Flüssigkeit  $42.9^{\circ}$ , im Dampf  $42.7^{\circ}$  beobachtet bei einem Barometerstand von 740 Mm. Während 18 Minuten gingen im Ganzen 179 Cc. Flüssigkeit über, auf 100 Volume Schwefelkohlenstoff 2.38 Volume Wasser; auf 1 Mol.  $H_2O$  ergibt dies etwa 13 Mol.  $CS_2$ . Die Höhe der Dampfsäule wuchs von 60 Mm. bis 165 Mm., diejenige der Flüssigkeitssäule sank dem entsprechend von 230 auf 125 Mm. Die vorstehenden Temperaturbeobachtungen dürfen als übereinstimmend betrachtet werden mit der Angabe Kundt's<sup>1)</sup>, wonach bei Gemengen von Wasser und Schwefelkohlenstoff die Flüssigkeit dieselbe beständige Temperatur  $42.6^{\circ}$  zeigt wie die abziehenden Dämpfe.

Mengenverhältniss der Bestandtheile der Destillate:

	Wasser	Benzol	Toluol	Xylol
Volume . . .	100	8.5	21.2	44
	1.00	2.4	0.79	0.56
Moleküle . .	0.41	1	—	—
	1.24	—	1	—
	1.78	—	—	1

Für die Umrechnung der Volume in das Verhältniss der Anzahl der Moleküle sind die obigen bei  $20^{\circ}$  bestimmten Dichten benutzt worden. Dass das Verhältniss der auf je 1 Molekül der verschiedenen Kohlenwasserstoffe übergelenden Moleküle Wasser =  $0.42 : 1.24 : 1.78$

<sup>1)</sup> Jahresber. für Chemie f. 1870, 50.

nahezu = 1:3:4, sich also in einfachen ganzen Zahlen ausdrücken liesse, glaube ich nur als einen Zufall ansehen zu sollen. Zwischen Wasser und den einzelnen Kohlenwasserstoffen besteht kein einfaches Molekularverhältniss.

Die mitgetheilten Versuchsergebnisse gestatten im Verein mit den betreffenden Dampfspannungen auf die relative Molekularconstitution der Dämpfe zu schliessen. Ich verschiebe dies bis zur experimentellen Ergänzung noch fehlender Beobachtungen, insbesondere auch bezüglich der Dampfspannungen von Toluol und Xylol, um eine grössere Anzahl von chemischen Verbindungen in das Bereich der vergleichenden Betrachtung ziehen zu können.

Giessen, 20. Juli 1877.

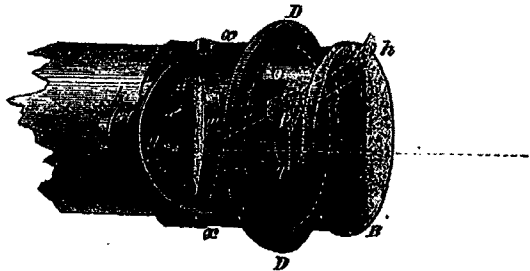
365. Hermann W. Vogel: Spectroskopische Notizen.  
(Vorgetragen in der Sitzung vom 23. Juli.)

I. Ein Universalstativ für die Benutzung des Taschenspectroskops.

Der im Laboratorium allgemein gebräuchliche, für Flammenbeobachtungen und für genaue Linienbestimmungen ganz vortreffliche Bunsen'sche Spectralapparat hat den Uebelstand, wenig transportabel zu sein, leicht in Unordnung zu kommen und für Absorptionsbeobachtungen ein zu lichtschwaches Spectrum zu liefern.

Ich habe mich deshalb bei chemischen Analysen, sowohl bei Flammen- als auch bei Absorptionsbeobachtungen, wenn es nur auf Erkennung der Körper, weniger auf genaue Linienbestimmungen an-

Fig. 1.



kam, stets mit Vorliebe des Taschenspectroskops mit der Spiegelvorrichtung bedient, die ich bereits in Jahrgang IX der Berichte, S. 1645 beschrieben habe und die in Fig. 1 noch einmal in der verbesserten Form, wie sie jetzt von Herren Schmidt & Haensch in Berlin angefertigt wird, in Naturgrösse abgebildet ist.

Die Figur stellt das Spaltende des Taschenspectroskops dar. *B* ist eine abnehmbare Metallkappe mit einer rechteckigen Oeffnung, durch welche direct Licht auf den Spalt *T* fällt. Ausserdem enthält die Kappe noch eine seitliche Oeffnung *O*, durch welche das von dem, in dem Bügel *g* sitzenden, kleinen drehbaren Spiegel *m* reflectirte Licht auf das Spiegelprisma *P* fällt, um von diesem in den oberen Theil des Spalts geworfen zu werden. Man erhält so zwei Spectra übereinander, das eine direct zur Beobachtung, das andere zur Vergleichung.

Der Spiegel *m* mit seinem Bügel *g* sitzt an einem um die Axe des Instruments drehbaren Metallring *x*, so dass er ganz bei Seite gedreht werden kann, wie in Fig. 2. Der drehbare Ring *D* dient zur Veränderung der Spaltweite. Das Prisma *P* sitzt an einem kleinen Hebel *h*, so dass es auf Erforderniss seitwärts gebracht und der ganze Spalt frei gemacht werden kann.

Um die Anwendung des Spectroskops möglichst handlich zu machen, construirte ich neuerdings ein Stativ, welches eine so vielseitige Benutzung des Instrumentes erlaubt, dass ich es wohl Universalstativ nennen darf<sup>1)</sup>. Dieses Stativ ist beifolgend (in Fig. 2, 3 u. 4) abgebildet.

Fig. 2.

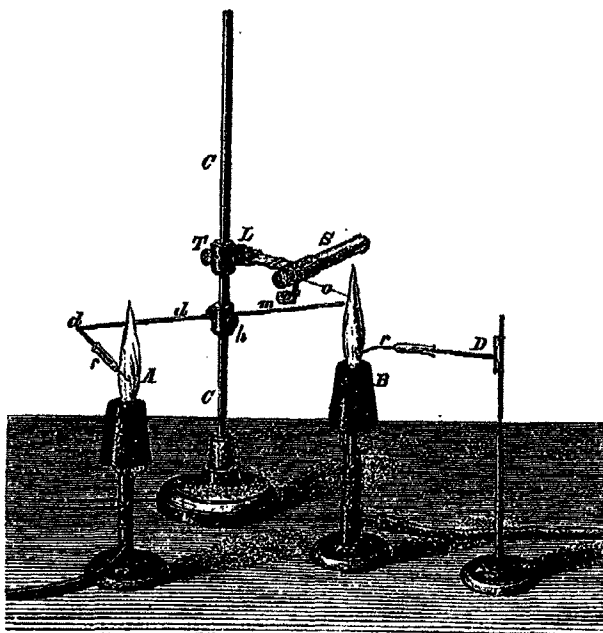


Fig. 2 zeigt das Instrument in Anwendung zur Beobachtung von Flammen. Das Taschenspectroskop *S* ist in eine Klemme *L* gespannt,

<sup>1)</sup> Dasselbe wurde ebenfalls in der optisch-mechanischen Werkstätte der Herren Schmidt & Haensch, Stallschreiber-Strasse 4 hierselbst gefertigt.

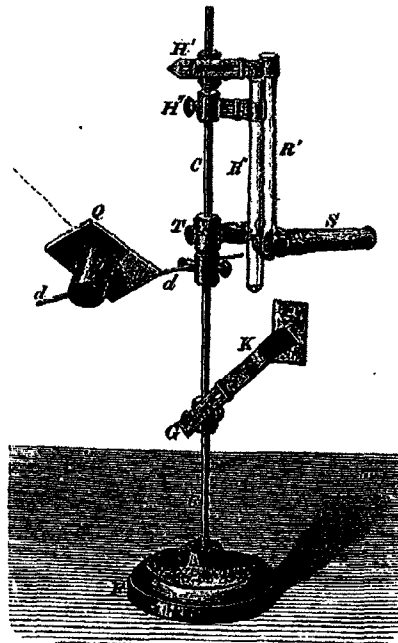
die um eine horizontale Axe drehbar ist und an dem Ringe *T* sitzt, der sich an der Säule *C* hoch und niedrig stellen lässt.

Ein zweiter stellbarer Ring *h* trägt einen verschiebbaren, langen, rechtwinklig gebogenen Draht *dd*, auf dem man das Glasröhrchen mit eingeschmolzenem Platindraht *r* steckt, welcher die Probe trägt, die man in der Beobachtungsflamme *A* erhitzen will.

Zur Bestimmung der in der Flamme *A* erscheinenden Linien benutzt man eine Vergleichsflamme *B*. Man stellt diese Vergleichsflamme so auf, dass sie gegenüber der kleinen Oeffnung *O* (Fig. 1) steht<sup>1)</sup>, hinter welcher sich das Spiegelprisma *P* (Fig. 1) befindet. Statt einer Vergleichsflamme kann man auch das Sonnenspectrum zur Vergleichung benutzen. Man stellt das Instrument so auf, dass durch die Oeffnung *O* Tageslicht fällt, dessen Linien eine Lagenbestimmung der Flammenlinien und daraus mit Hilfe der Bunsen'schen Tafeln eine Erkennung des sie erzeugenden Stoffes gestatten.

Fig. 3 zeigt das Instrument in Anwendung für Absorptionsanalysen. Auf dem Draht *d* steckt ein an einen Kork *i* geleimter Spiegel *Q*,

Fig. 3.



der Himmelslicht in das horizontal stehende Spectroskop *S* wirft. Die zu beobachtenden Flüssigkeiten befinden sich in den Reagens-

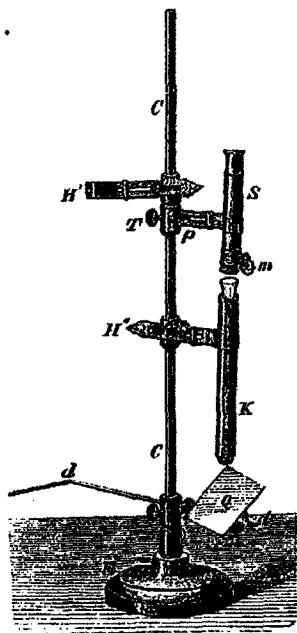
<sup>1)</sup> Den gewöhnlich vor der Oeffnung *O* stehenden Spiegel *m* dreht man zu diesem Zwecke seitwärts.

röhren  $R'$  und  $R''$ , die durch federnde stellbare Klemmen  $H'$  und  $H''$  gehalten werden. Die zu untersuchende Flüssigkeit bringt man unmittelbar vor den Spalt des Spectroskopes, die damit zu vergleichende Flüssigkeit vor den Spiegel  $m$ . Behufs Beobachtung mit Lampenlicht vertausche ich den Spiegel  $Q$  mit einem Schwanzbrenner, der mittelst Oese auf den Draht  $d$  aufgesteckt werden kann.

Will man Gläser auf ihre Absorption untersuchen, so klemmt man diese mit besonderer Klemme  $K$  ein, die um  $G$  drehbar ist und der sich jede beliebige Lage geben lässt. Wer freie Aussicht hat, kann das Spectroskop direct auf den Himmel richten und bedarf des Spiegels  $Q$  nicht.

Will man lange Flüssigkeitsschichten untersuchen, wie es öfter bei sehr verdünnten Lösungen nöthig ist, so füllt man diese in ein Reagensglas  $K$  (Fig. 4), umwickelt es mit Papier (um Nebenlicht ab-

Fig. 4.



zuhalten), klemmt es senkrecht ein und stellt das Spectroskop  $S$  durch Drehung um die Axe  $L$  (Fig. 2) ebenfalls senkrecht.

Der an dem Draht  $d$  steckende Spiegel  $Q$  (Fig. 4) wirft dann Licht durch die Röhre mit der Flüssigkeit in das Spectroskop; der seitwärts stehende kleine Spiegel  $m$  am Spectroskop giebt von dem directen von  $Q$  gespiegelten Licht ein Vergleichungsspectrum.

Es ist selbstverständlich, dass sich das beschriebene Stativ leicht portativ einrichten lässt. Der Fuss  $F$  kann durch einen flachen Kasten ersetzt werden, der das Spectroskop, die Klemmen, die Säule  $C$  und einige Reagensgläser etc. enthält und auf welchen man die Säule  $C$  im Benutzungsfalle aufschraubt.

Ich habe mich des Instrumentes auch zur Beobachtung von Funkenspectren mit grossem Vortheil bedient.

## II. Ueber die Untersuchung von Himbeersaft.

In meinem Handbuch der practischen Spectralanalyse (Nördlingen 1877) habe ich neben verschiedenen sonstigen, anderwärts nicht publicirten Beobachtungen auch die spectroskopische Reaction des Himbeersyrups beschrieben und Amylalkohol zur Nachweisung von Fuchsin in demselben empfohlen. Himbeersyrup zeigt in mässiger Verdünnung mit Wasser einen Absorptionsstreif, der mit dem des Fuchsins in der



Lage fast übereinstimmt. Um eine Verunreinigung mit Fuchsin, wie solche jetzt sehr häufig vorkommt, zu erkennen, ist man deshalb genöthigt, solches von dem Saft zu trennen. Hierzu eignet sich der zuerst von Roméi zu ähnlichen Zwecken benutzte Amylalkohol. Bei neuerdings mit verschiedenen Sorten Himbeersyrup angestellten Versuchen bemerkte ich aber, dass ein Theil des natürlichen Himbeerfarbstoffes bei anhaltendem Schütteln in Amylalkohol übergeht und einen fuchsinähnlichen Absorptionsstreif liefert. Daraus entspringende Verwechslungen lassen sich jedoch sehr leicht vermeiden, wenn man den verdünnten Himbeersyrup mit einem Tropfen officineller Salpetersäure für je 2 Cc. versetzt. Diese vernichtet den Absorptionsstreif des Himbeersaftes und lässt nur eine verwaschene Auslöschung des Grüns zwischen *D* und *F* zurück, die Fuchsinreaction wird aber dadurch nicht gestört und lässt sich dieses dann leicht nach dem Ausziehen mit Amylalkohol erkennen.

Berlin, im Juli 1877.

366. G. Lunge: Ueber die Denitrirung von nitrosen Schwefelsäure durch schweflige Säure.

(Eingegangen am 26. Juli.)

Bekanntlich ist seit einigen Jahren die Denitrirung der in dem Gay-Lussac'schen Thurme der Schwefelsäure-Fabriken gewonnenen Lösung von „Kammerkrystallen“ in ziemlich concentrirter Schwefelsäure, welche früher nur durch Verdünnung derselben mit heissem Wasser oder Dampf stattfand, durch die Wirkung der schwefligen Säure, nämlich der Pyrit-Röstgase, erzielt worden, und der dazu dienende Apparat hat sich unter dem Namen seines Erfinders als „Glover-Thurm“ in den meisten Schwefelsäurefabriken eingebürgert. Nach den Behauptungen aller Praktiker, welche sich dieses Apparates bedienen, wird bei Anwendung desselben durchaus nicht mehr Salpeter zum Betrieb der Kammern consumirt, als bei dem alten Verdünnungsverfahren; man konnte daraus indirect schliessen, dass in dem Gloverthurm kein Verlust durch Reduction von Stickstoffoxyden bis zu Stickoxydul oder Stickstoff stattfindet, da ja bei dem Verdünnungsverfahren an einen solchen Vorgang nicht zu denken ist, und man eben mit dem Gloverthurm erfahrungsgemäss ebenso gut in Bezug auf Salpeterverbrauch arbeitet. Die einzigen direct dahin zielenden Versuche, den Vorgang im Gloverthurm im Laboratorium zu verfolgen, sind von Kuhlmann und Vorster angestellt worden, und haben merkwürdigerweise beide Chemiker zu dem Schlusse geführt, dass allerdings in dem Gloverthurm eine bedeutende Reduction von Stickstoffoxyden bis zu  $N_2O$  oder  $N$  stattfindet und dass deshalb dieser

Apparat nur zum Concentriren von Kammerensäure, aber nicht zum Denitriren der Nitrose aus dem Gay-Lussac-Thurme gebraucht werden solle. Obwohl die Fabrikpraxis sich um dieses ihren Erfahrungen ganz und gar zuwiderlaufende Resultat wenig gekümmert hat, so schien doch ein Versuch zur Aufklärung dieses Widerspruches höchst wünschenswerth, umso mehr, als noch öfters in der Literatur auf die Angaben von Kuhlmann und Vorster als gültig Bezug genommen wird. Ich habe deshalb eine dahin bezügliche Untersuchung angestellt und erlaube mir die Resultate derselben in kurzem Auszuge der Gesellschaft vorzulegen.

Kuhlmann's Versuche kann ich nirgends im einzelnen beschrieben finden; ich kenne darüber nur die fast wörtlich gleichlautenden Berichte in Beilstein's „Chemische Grossindustrie auf der Welt-Ausstellung in Wien“ S. 41 und in Hofmann's „Bericht über die Entw. der chem. Ind.“ I, 174. Es geht daraus hervor, dass Kuhlmann nur die Einwirkung von  $\text{SO}_2$  auf Stickoxyd ( $\text{NO}$ ) bei Abschluss von Luft studirt hat, ohne dabei den Beobachtungen Früherer (Pelouze, Weber, Winkler etc.) etwas für die Schwefelsäurefabrikation Wesentliches hinzuzufügen; daraus aber, dass sich dabei  $\text{N}_2\text{O}$  oder  $\text{N}$  bildet, einen Schluss auf den Vorgang im Gloverthurm zu ziehen, wie er es thut, dazu fehlt ihm alle und jede Berechtigung, denn es ist klar, dass in diesem Apparate, wo ein grosser Sauerstoff-Ueberschuss vorhanden ist, die Reductionsvorgänge der Stickoxyde durch  $\text{SO}_2$  anders sein werden, als in Kuhlmann's bei Luftabschluss vorgenommenen Versuchen. Letztere könnten ohnehin so lange keine Autorität beanspruchen, als man nicht mehr von ihren Einzelheiten weiss.

Durch die Untersuchungen von Weber (Pogg. Ann. CXXX, 229) und Frémy (Compt. rend. LXX, 61) ist es übrigens erwiesen, dass nicht nur  $\text{NO}$ , sondern auch  $\text{N}_2\text{O}_3$  durch einen Ueberschuss von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{N}_2\text{O}$  reducirt wird; aber auch diese Untersuchungen treffen für den Gloverthurm noch nicht zu, da eben der grosse Sauerstoff-überschuss in Letzterem die Reaction modificiren und die zu weit gehende Reduction der  $\text{N}_2\text{O}_3$  verhindern kann.

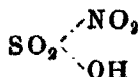
In dieser Beziehung sind namentlich auch die Versuche von Cl. A. Winkler zu beachten (Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in den Gay-Lussac'schen Condensations-Apparaten der Schwefelsäurefabriken; Freiberg 1867). Nach diesen geben zwar Dämpfe von salpetriger Säure mit überschüssiger schwefliger Säure und Wasser bei Ausschluss von Sauerstoffgas durchaus keine Kammerkrystalle, sondern entfärben sich unter Bildung von Stickoxyd und Schwefelsäure; bei Zutritt von Sauerstoff (oder Luft) entstehen aber augenblicklich die Kammerkrystalle, ebenso, wenn Untersalpetersäure bei Gegenwart von Wasser mit schwefliger Säure zusammen kommt. Winkler gründet gerade hierauf ein Unterscheidungsmittel zwischen

$N_2O_3$  und  $NO_2$ . Die Reaction wird also durch die Gegenwart von Sauerstoff über  $N_2O_3$  hinaus in entscheidender Weise beeinflusst.

Eine Untersuchung, welche es sich ganz speciell zum Ziele setzte, die Vorgänge im Gloverthurme zu studiren und zwar unter solchen Bedingungen, welche der Praxis möglichst nahe kommen, ist von Vorster angestellt worden (Dingler's Journ. CCXIII, 411 u. 506). Dieser Chemiker wollte durch seine Laboratoriums-Versuche nachgewiesen haben, dass im Gloverthurme 40 bis 70 pCt. der salpetrigen Gase zu Stickstoff reducirt würden und warnte dementsprechend vor dessen Gebrauch zur Denitrirung. Ich zeigte schon damals (Dingl. Journ. CCXV, 56), dass Vorster in seiner eigenen Arbeit unbewusstermassen den mathematischen Gegenbeweis gegen die Richtigkeit oder Möglichkeit seiner Resultate geliefert habe (vgl. weiter dass. Journ. CCXV, 558 und CCXVI, 179), aber ich konnte es damals nicht unternehmen, Vorster's Arbeit einer eingehenden positiven Kritik und einer experimentellen Controle zu unterwerfen. Beides habe ich jetzt gethan und werde an anderem Orte (in Dingler's Journal) ausführlich zeigen, warum Vorsters Versuche von vornherein als nichts für die Vorgänge im Gloverthurm beweisend verworfen werden müssen. An diesem Orte gehe ich nur auf meine eigenen Versuche über diesen Gegenstand ein.

Der am meisten beweisende Theil meiner Versuche war in der Art angestellt, dass bestimmte Mengen von  $SO_2$  (aus einem Quecksilbergasometer) und von atmosphärischer Luft (aus einem gewöhnlichen Wasser-Gasometer) und zwar in ähnlichem Verhältniss wie in Pyrit-Röstgasen, in einem Schenkelrohr vereinigt und durch eine bestimmte Menge von „Nitrose“ geleitet wurden, welche auf höhere Temperatur (bis  $200^\circ$ ) erhitzt war. Im Gloverthurme wird die Säure nie heisser als  $120-130^\circ$  und sie kommt auch erst dann auf diese Temperatur, wenn sie schon fast oder ganz denitrirt ist, nämlich ganz unten im Thurme; es war also das Verhältniss bei meinen Versuchen ungünstiger als im Grossen, da nach allen Chemikern eine höhere Temperatur die weitergehende Reduction der Stickstoffoxyde befördert. Aus dem Denitrirungs-Apparate wurden die Gase in einen grossen Kolben geleitet, auf dessen Boden sich reine Schwefelsäure mit 30 pCt. Wasser verdünnt befand; in diesem Kolben sollte, analog der Bleikammer, die schweflige Säure mit Hilfe der salpetrigen Gase und des überschüssigen Sauerstoffs in Schwefelsäure verwandelt werden. Die Gase wurden dann durch eine Reihe von Absorptionsapparaten (Mitscherlich'sche Kugelapparate) geleitet, in welchen sie ihre  $N_2O_3$  (oder  $NO_2$ , wenn solche vorhanden war) an concentrirte reine Schwefelsäure abgeben mussten, dann noch durch eine bestimmte Menge titrirte Chamäleonlösung und schliesslich, zur Controle des Entweichens von  $NO$  oder  $N_2O_3$ , durch mit der Luft in Berührung befindliche

Jodkalium-Stärkelösung geführt. Der bei weitem grösste Theil der  $N_2O_3$  wurde stets durch die concentrirte Schwefelsäure absorbirt; ein kleiner Theil gelangte meist bis in das Chamaeleon, wurde dort zurückgehalten und durch Rücktitriren des nicht reducirten Chamaeleons mit Nitrose bestimmt. Schweflige Säure konnte bis in das Chamaeleon nicht gelangen, da vorher erst die  $N_2O_3$  aus den mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Absorptionsapparaten hätte ausgetrieben werden müssen, was selbstredend nicht der Fall war; bei regelmässiger Arbeit musste fast sämtliche  $SO_2$  schon in dem grossen Kolben, und der letzte Rest davon in dem ersten Absorptionsapparate, wo sie durch neugebildete Nitrose durchstrich, zu Schwefelsäure oxydirt werden. Abgesehen also von der kleinen Menge der bis in das Chamaeleon gelangenden  $N_2O_3$  wurden die aus der Nitrose angewendeten salpetrigen Gase am Ende des Versuches genau in derselben Gestalt wiedergewonnen, in der sie von vornherein angewendet worden waren, nämlich als eine Auflösung in concentrirter Schwefelsäure. (Der Einfachheit wegen behandle ich hier die „Nitrose“ oder Auflösung der Nitrosulfonsäure



immer als eine solche von  $N_2O_3$  in überschüssiger Schwefelsäure, als welche sie sich in allen analytischen und practischen Beziehungen verhält.) Diese Art und Weise des Operirens stimmt nicht allein mit dem Bleikammerproceß überein, sondern gewährt auch den nicht zu unterschätzenden Vortheil, dass man das Ausgangsmaterial und das Schlussprodukt nach ganz derselben analytischen Methode untersuchen kann. Ich benutzte dazu das Titriren mit Kaliumpermanganat in derjenigen Modification, welche ich in diesen Berichten (X, 1074) als die allein völlig zuverlässige nachgewiesen habe, nämlich Auslaufenlassen der Nitrose aus einer Bürette (mit Geissler'schem hohlem Glashahn) in eine gemessene Menge mit Wasser stark verdünnter Halbnormal-Chamaeleonlösung bis zur Entfärbung. Dass die mit dieser genauen und einfachen Methode erhaltenen Resultate überzeugender sind als das Auffangen der Gase in Natronlauge und Bestimmung der Stickstoffsäuren darin durch Siewert's Methode (wie es Vorster gethan hat) wird kaum bestritten werden können. Man beginnt den Versuch mit einer Nitrose von genau bestimmten Chamäleon-Titre, und erhält schliesslich eine andere Nitrose, deren Titre in genau derselben Weise ermittelt wird wie derjenige des Ausgangsmaterials; eine Täuschung ist hier kaum denkbar. Freilich musste die im Denitrirungs-Apparate zurückgebliebene Säure auch immer wieder, aber ganz nach derselben Methode, auf  $N_2O_3$  titrirt werden, da die Versuchsbedingungen es nicht zulassen, dass die  $SO_2$  bis zur völligen Denitrirung

der Säure eingeleitet würde; dann hätte man den grossen Ueberschuss der  $\text{SO}_2$  mit den letzten Resten der salpetrigen Gase nicht mehr oxydiren können und sie hätte die  $\text{N}_2\text{O}_3$  aus den Absorptions-Apparaten selbst wieder verdrängt. Der Einfachheit wegen wurde erst gar keine Berechnung der Analysen auf  $\text{N}_2\text{O}_3$  und dergl. angestellt, sondern immer nur verglichen, wie vielen Cc. Halbnormal-Chamaeleonlösung die ursprünglich angewendete Nitrose entsprach und wie viel Cc. des Chamaeleons nach der Operation in der Rückstands-Säure und den Absorptions-Apparaten zusammengenommen vertreten waren.

Als Ausgangsmaterial diente die in diesen Berichten X, 1078 beschriebene Nitrose aus der Schwefelsäurefabrik zu Uetikon; zur Absorption wurde die chemisch reine Schwefelsäure von Rössler in Frankfurt verwendet, welche mit Diphenylamin und mit Jodkalium-Stärke absolut keine Reaction auf  $\text{N}_2\text{O}_3$  giebt. Auf Salpetersäure brauchten sich meine analytischen Methoden nicht zu erstrecken, da ich a. a. O. nachgewiesen habe, dass sich solche in der Fabrik-Nitrose gar nicht findet und auch beim Auffangen einer aus Stärke und Salpetersäure bereiteten, mit Wasser gewaschenen salpetrigen Säure in reiner Schwefelsäure keine Spur von Salpetersäure in der entstandenen Lösung auf quantitativem Wege nach der a. a. O. beschriebenen Methode nachzuweisen war.

Erster Versuch. Angewendet 20 Cc. Nitrose = 87.0 Chamäleon; Temperatur  $170^\circ$ ; durchgeleitet 420 Cc.  $\text{SO}_2$ , 5500 Luft.

Zurückerhalten:

a. Rückstand im Denitrirungsapparate, mit reiner Schwefelsäure nachgewaschen und damit auf 100 Cc. gebracht, entsprechen an Chamäleon	44.8 Cc. Cham.
b. Absorptionssäure, nach Auswaschen des grossen Kolbens und der Kugelapparate auf 200 Cc. (später auf 250 Cc.) gebracht	42.6 - -
c. Das zuletzt vorgeschlagene Chamäleon war unverändert	0.0 - -
	Zurückerhalten 87.4 Cc. Cham.

Zweiter Versuch. Angewendet 20 Cc. Nitrose = 87.0 Chamäleon; Temperatur 150 bis  $170^\circ$ ; durchgeleitet 500 Cc.  $\text{SO}_2$  und 5000 Luft.

Zurückerhalten:

a. im Rückstande	45.5 Cc. Cham.
b. in der Absorptionssäure	39.1 - -
c. Zuletzt vorgeschlagenes Chamäleon gänzlich entfärbt	1.0 - -
	85.6 Cc. Cham.

Der hier gefundene Verlust von 1.4 Cc. vermindert sich dadurch,

dass am Schlusse des Versuches die vorgelegte Menge Chamäleon (1.0 Cc. mit 50 Wasser verdünnt) sich gänzlich entfärbt hatte, also eine, wenn auch nur kleine Menge der  $N_2O_3$  der Absorption entgangen war. Beim Denitriren konnte also auch hier kein merklicher Verlust entstanden sein.

Dritter Versuch. Angewendet 20 Cc. Nitrose = 87.0 Chamäleon; Temperatur 140 bis 160°; durchgeleitet 420  $SO_2$  und 2000 Luft.

Wiedererhalten:

a. im Rückstande . . . . .	62.5 Cc. Cham.
b. in der Absorptionssäure . . . . .	22.7 - -
c. Zu Ende vorgeschlagen 5.0 Chamäleon, davon durch Rücktitriren als verbraucht ermittelt . . . . .	1.0 - -
	<hr/> 86.2 Cc. Cham.

Vierter Versuch. Angewendet 20 Cc. Nitrose = 87.0 Chamäleon; Temperatur 200°; durchgeleitet zuerst 470  $SO_2$  + 4200 Luft; dann Absorptionssäure gewechselt und wiederum 450  $SO_2$  + 3700 Luft durchgeleitet.

Wiedererhalten:

a. im Rückstande . . . . .	29.1 Cc. Cham.
b. in der ersten Absorptionssäure . . . . .	40.5 - -
c. in der zweiten Absorptionssäure . . . . .	13.3 - -
d. Zu Ende vorgelegte 5 Chamäleon grade im letzten Augenblicke entfärbt . . . . .	5.0 - -
	<hr/> 87.9 Cc. Cham.

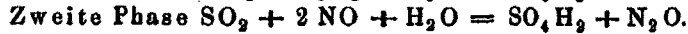
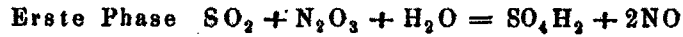
Diese vier Versuche erweisen mit Bestimmtheit, dass bei dem Durchleiten von schwefliger Säure, gemischt mit einem Ueberschusse von atmosphärischer Luft, wie in den Pyritöfen, durch „Nitrose“, die Letztere in der Weise denitrirt wird, dass man sämmtliche aus ihr ausgetriebene Salpetergase durch Absorption in concentrirter Schwefelsäure wiedergewinnen kann, selbst wenn die Nitrose dabei bis auf 200° erhitzt wird. Es ist also ausgeschlossen, dass unter diesen Umständen durch die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Nitrose Stickoxydul oder Stickstoff entstehe. Damit ist der gegentheilige Schluss hinfällig geworden, welcher von Kuhlmann, freilich nur auf Grund von ganz irrelevanten Versuchen, und von Vorster, auf Grund von entschieden in unrichtiger Weise angestellten und durch eine unsichere analytische Methode verfolgten Versuchen aufgestellt worden war. Keiner von beiden hat mit dem Glover-Thurm selbst Versuche angestellt, was auch kaum möglich ist, aber auch bei den Laboratoriums-Versuchen, auf welche man hier beschränkt ist, weichen ihre Bedingungen viel mehr von denjenigen des Glover-Thurmes ab, als die meinigen, obwohl auch ich

unter erheblich ungünstigeren Umständen arbeiten musste, als das im Grossen der Fall ist; das Resultat meiner Versuche, dass kein Verlust an  $N_2O$  und N zu constatiren war, trifft daher *a fortiori* auf den Glover-Thurm zu, was mit der praktischen Erfahrung in vollem Einklang steht.

Die Ursache davon, dass in meinen Versuchen, und in der Gross-Praxis, keine Reduction bis zu  $N_2O$  oder N stattfindet, ist augenscheinlich in dem Sauerstoff-Ueberschuss zu suchen. Es ist vollkommen constatirt, dass bei Einwirkung von  $SO_2$  auf NO in Gegenwart von Wasser  $N_2O$  entsteht (Pelouze, Weber), nach der Gleichung:



Es ist auch leicht erklärlich, warum bei dem Zusammentreffen von überschüssigem  $SO_2$  mit  $N_2O_3$  eine ähnliche Reduction stattfindet, nämlich:



Diese Reaction findet jedoch schon langsamer statt und wird nur durch Hitze (Frémy), oder Verdünnung mit Wasser (Weber) begünstigt. Ganz anders stellt es sich aber, wenn freier Sauerstoff im Ueberschusse zugegen ist, wie es im Glover-Thurme der Fall ist, da die Röstgase neben  $SO_2$  stets ein ihr Volum noch übertreffendes Quantum von freiem O enthaltenden. Dann wird sich vielleicht die erste Phase wie oben beschrieben abwickeln; die zweite kann aber nicht eintreten, weil das NO im Entstehungsmomente durch den freien O zu  $N_2O_3$  oder  $NO_2$  oxydirt wird und also in der ganzen Atmosphäre des Apparates eigentlich nie freies NO mehr als momentan anzutreffen ist. Die oben berührten Versuche von Cl. A. Winkler stimmen mit dieser Auffassung völlig überein.

Um diesem Gegenstande näher zu treten, stellte ich folgende Versuche an. Es wurde zunächst in demselben Apparat wie früher gearbeitet, aber nicht eine Mischung von  $SO_2$  und Luft, sondern reine  $SO_2$  in die erhitzte Nitrose eingeleitet und erst später, in dem grossen Kolben, durch Zuführung von Luft die Oxydation des entstehenden NO zu  $N_2O_3$  etc., behufs seiner Absorption in Schwefelsäure, bewirkt. Bei dem ersten Versuche wurde in 20 Cc. Nitrose (= 87.0 Chamäleon), welche auf  $130^\circ$  erhitzt war, 450 Cc.  $SO_2$  eingeleitet; es wurden dann

im Rückstande gefunden $N_2O_3$ . . . . .	82.3 Chamäleon
in der Absorptionssäure etc. . . . .	4.3

zusammen 86.6 Chamäleon

also so gut wie gar kein Verlust, aber sehr schlechte Denitrirung; warum, weiss ich nicht, da der dritte, sonst ganz ähnliche Versuch, anders verlief.

Bei dem zweiten Versuch war die Nitrose (= 87.0 Chamäleon) auf 190 bis 210° erhitzt; es wurden 410 Cc. SO<sub>2</sub> durchgeleitet und wieder erhalten:

a. im Rückstande . . . . .	46.5 Chamäleon
b. in der Absorptionssäure . . . . .	26.7
	73.2 Chamäleon
also diesmal ein Verlust von . . . . .	13.8

Dritter Versuch. 20 Cc. Nitrose = 87.0 Chamäleon; Temperatur 110—120°, reine SO<sub>2</sub> wie früher durchgeleitet. Wiedererhalten

a. im Rückstande . . . . .	40.1 Chamäleon
b. in der Absorptionssäure u. dem vorgelegten Chamäleon . . . . .	47.5
	87.6 Chamäleon.

Es war also bei dem ersten und dritten Versuche, wo reine SO<sub>2</sub>, ohne freien O, durch Nitrose von 110 bis 130° geleitet wurde, und das gebildete NO erst nachträglich durch Luft weiter oxydirt wurde, kein Verlust als N<sub>2</sub>O oder N zu constatiren, dagegen trat ein erheblicher Verlust ein, wenn die Nitrose auf 200° erhitzt war.

Es wurden schliesslich noch einige directe Versuche über die Reactionen der hier vorkommenden Gase auf einander angestellt, indem dieselben in feuchtem Zustande zusammengebracht und durch ein langes Porzellanrohr geleitet wurden, welches beliebig erhitzt werden konnte; sie passirten dann Absorptionsmittel für die Säuren, für NO und für O, und wurden schliesslich über Wasser aufgefangen und weiter untersucht. Wenn man salpetrige Säure (aus Stärke und Salpetersäure bereitet; auf eine kleine Beimischung von NO<sub>2</sub> konnte es hier nicht ankommen) mit schwefliger Säure bei Abwesenheit von O in feuchtem Zustande zusammenbrachte, so trat schon in der Kälte, aber in bedeutend stärkerem Maassstabe, wenn das Porzellanrohr erhitzt war, eine erhebliche Bildung von N<sub>2</sub>O ein; nach Absorption der Gase durch Natronlauge und Eisenvitriollösung entflammte sich ein glimmender Span augenblicklich in dem Rückstande. Dies stimmt ganz mit den Beobachtungen von Weber und Frémy. In allen Versuchen dagegen, bei welchen den obigen Gasen noch eine erhebliche Menge von Sauerstoffgas beigemischt wurde, konnte eine Bildung von N<sub>2</sub>O durchaus nicht wahrgenommen werden, weder in der Kälte, noch wenn das Porzellanrohr so weit erhitzt war, dass man das aus dem Ofen herausragende Stück nur einen Augenblick anrühren konnte. Nach völliger Absorption durch Natronlauge und Kalium-Pyrogallat blieb allerdings noch ein unbedeutender Gasrückstand; in diesem verlöschte aber ein glimmender Span stets augenblicklich; es konnte also kein N<sub>2</sub>O, wenigstens in irgend erheblicher Menge, sondern wahr-



scheinlich nur N, oder vielleicht theilweise CO, herrührend von der Wirkung des Sauerstoffs auf Kaliumpyrogallat (zur eudiometrischen Untersuchung war die Gasmenge zu klein) sein. Dieses Residuum konnte vielleicht schon von unvollkommener Austreibung der atmosphärischer Luft aus dem sehr complicirten Apparate herrühren; es gelang mir aber schon von vorherein nicht, ein Sauerstoffgas darzustellen, welches mit gewöhnlichem Wasser abgesperrt (und an Quecksilber war bei den vielen Litern, welcher jeder Versuch erforderte, nicht zu denken) vollkommen von Kalium-Pyrogallat absorbirt worden wäre. In Folge dessen fielen freilich diese Versuche nicht so exact beweisend aus, als wenn überhaupt gar kein Gas-Residuum nach Absorption durch Natronlauge und Pyrogallat gefunden worden wäre. Aber die Annahme, dass das Gas-Residuum Stickstoff sei, welcher von Reduction der salpetrigen Säure herrühre, ist ganz ausgeschlossen; wenn schon bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff die Reduction der salpetrigen Säure durch SO<sub>2</sub> immer wesentlich oder ganz unter Bildung von N<sub>2</sub>O stattfindet, wie es alle früheren Beobachter, und ich selbst in meinen früheren Versuchen, gefunden hatten, so streitet es doch wider alle Vernunft, anzunehmen, dass bei Anwesenheit von viel freiem Sauerstoff sich zwar fast oder gar kein N<sub>2</sub>O gebildet habe, aber die Reduction der N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gleich bis zu N gegangen sei. Es stimmt also das Resultat dieser Versuche mit Einwirkung der Gase ganz zu denjenigen mit Nitrose, nämlich dass die schweflige Säure bei Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff aus salpetriger Säure kein Stickoxydul und a fortiori keinen Stickstoff bildet. Dass eine solche Reduction bei noch höherer Temperatur, als bei der von mir beschriebenen, eintrete, ist freilich möglich, kommt aber nicht in Betracht, da in der Schwefelsäurefabrikation die Gasmischung eine so hohe Temperatur unter normalen Umständen nie erreichen kann.

Bei der Ausführung der beschriebenen Untersuchung bin ich von Hrn. Th. Reinhart in dankenswerther Weise unterstützt worden.

Zürich, techn.-chem. Laborat. d. Polytechnikums.

**367. A. Freiherr v. Grote und B. Tollens: Einiges über Levulinsäure.**

(Eingegangen am 23. Juli.)

Seit lange ist es unsere Absicht, die Untersuchung über Levulinsäure, deren erste Resultate wir vor einigen Jahren mitgetheilt haben<sup>1)</sup>, durch neue Versuche zu vervollständigen, besonders die Constitution

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 309. — Annalen der Chemie 175, S. 181.

der Levulinsäure aufzuklären, und dann die Resultate in ausführlicher Abhandlung niederzulegen. Ursachen mancherlei Art, sowie andere Untersuchungen haben uns bis jetzt gehindert, dies Ziel zu erreichen, wir theilen jedoch trotzdem die bisher gemachten neuen Beobachtungen kurz mit, weil im letzten Hefte von Liebig's Annalen Conrad <sup>1)</sup> die Meinung ausspricht, die Levulinsäure sei wahrscheinlich identisch mit der von ihm sowie früher von Nöldecke <sup>2)</sup> erhaltenen Säure  $C_5H_8O_3$  oder  $\beta$ -Acetylpropionsäure, und weil die jetzt erhaltenen Daten vielleicht Hülfe bei der Identitätsprüfung leisten werden.

Die Darstellung der Levulinsäure hat der Eine von uns vereinfacht <sup>3)</sup>, indem er sowohl Säure als Wasser dem Zucker gegenüber vermindert hat:

1000 Gr. Kandiszucker,  
1000 - Wasser,  
100 - rohe englische Schwefelsäure

gaben nach 4tägigem Erhitzen im Salzbad durch starke Huminabscheidung einen schwarzen Brei. Die hieraus durch Abpressen erhaltene braune, klar filtrirte Flüssigkeit <sup>4)</sup> wurde ohne vorheriges Entfernen der Schwefelsäure, Abdampfen u. s. w. 10—12 Mal mit Aether ausgeschüttelt, der abgenommene Aether abdestillirt und der Rückstand eine Stunde in einer Schale im Wasserbade erhitzt. Der so erhaltene gelbe Syrup (83 Gr.) gab beim Destilliren bei 42 Ctm. Luftdruck neben etwas bei 88° übergelender Ameisensäure und hauptsächlich bei 218—225° destillirender Levulinsäure (circa 60 Gr.) einen nicht unbedeutenden braunen Rückstand. Die rohe Levulinsäure wurde durch noch mehrere Destillationen, wobei sie bei 235—255° unter gewöhnlichem Luftdruck überging (jedoch wohl durch theilweise Zersetzung stets braune Rückstände liess), so weit gereinigt, dass sie z. Th. von selbst, z. Th. in einer Kältemischung erstarrte und bei nicht zu hoher Zimmertemperatur festblieb <sup>5)</sup>. Durch Absaugen und Pressen, zuerst bei Winterkälte, nachher bei höherer Temperatur, gelang es dann, den Schmelzpunkt zu erhöhen. Das Schmelzen der nicht völlig gereinigten Säure ging nicht plötzlich vor sich, sondern die Krystalle erweichten allmählig, und erst nach wiederholtem Schmelzen, Abpressen und stetem Probenehmen gelang es, dies soweit zu vermindern, dass der Schmelzpunkt der verschiedensten Proben sich auf 32.5—33° (einmal 33.5°) erhöhte und erst bei 30° Spuren

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie 188, S. 228.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst 149, S. 224.

<sup>3)</sup> Notizen hierüber sowie über die freie Levulinsäure und ihren Ester hat der Eine von uns schon der chemischen Gesellschaft am 10. April 1876 vorgetragen, sowie er die Gelegenheit eines Referates zu schriftlicher Niederlegung der Resultate benutzt hat (s. Agric.-chem. Centralblatt von R. Biedermann 10. Bd., S. 67 Anm.).

<sup>4)</sup> Eine Probe derselben polarisirte nach dem Entfärben mit Bleiessig nicht unbedeutend rechts.

von Feuchtwerden sich zeigten. Bei diesen Punkten blieb der Schmelzpunkt trotz neuen Schmelzens und Pressens stehen. Es liegt der Schmelzpunkt deshalb bei gegen  $33.5^{\circ}$ , er wird jedoch durch Spuren Feuchtigkeit, welche bei der Zerfliesslichkeit der Säure sogar beim Operiren in zugeschmolzenen Röhren nicht zu vermeiden sind, meist um eine Kleinigkeit herabgedrückt sein.

Die Krystalle der Säure zeigten sich unter dem Mikroskop als Rhomben von  $41.5^{\circ}$  und  $142.5^{\circ}$ .<sup>1)</sup>

Levulinsäure-Aethylester  $C_5H_7O_3 \cdot C_2H_5$  haben wir aus roher, durch Ausschütteln mit Aether und Verdampfen im Wasserbade gewonnener Levulinsäure durch Mischen mit absolutem Alkohol, Einleiten von Salzsäuregas, (da sich wenig Ester abschied) Ausschütteln mit Aether und zahlreiche Destillationen gewonnen. Nach einigen Destillationen schien der Siedepunkt ziemlich constant bei  $196^{\circ}$  zu liegen, einige Elementaranalysen gaben jedoch stets zu hohen Kohlenstoffgehalt, und erst nach noch einigen Fractionirungen, wobei der Siedepunkt fast der ganzen Menge  $200-201^{\circ}$  (nicht corr.) bei 756 Mm. Druck war, zeigten sich richtige Zahlen (Analyse I, während II die beste der mit dem bei  $196^{\circ}$  übergegangenen Ester ausgeführten Analysen ist).

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C <sub>7</sub>	58.33	58.41	58.81
H <sub>12</sub>	8.33	8.55	8.04
O <sub>3</sub>	33.33	—	—

Die Dampfdichte ergab sich im Anilindampf in dem Hofmannschen, neuerdings von Hofmann noch etwas verbesserten Apparate einmal zu 72.38, ein anderes Mal zu 69.25, während sich 72 für die Formel  $C_5H_7O_3 \cdot C_2H_5$  berechnet.

Levulinsaures Calcium, welches wir früher hergestellt haben, und dessen Wassergehalt wir nicht ganz constant gefunden hatten, hat der Eine von uns noch einmal dargestellt und untersucht und die Formel  $(C_5H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$  der lufttrockenen Salze bestätigt, denn es ergab dasselbe einmal 13.42 pCt. Ca, ein anderes Mal 13.03 pCt. Ca statt der geforderten 13.07 pCt. Ca, und es ist die Ursache der zuweilen schwankenden früheren Resultate der Umstand, dass das aus Wasser krystallisirte lufttrockene Salz über Schwefelsäure, sowie bei  $100^{\circ}$  nur langsam und unregelmässig Wasser verliert, denn nach Monaten waren von den 11.76 pCt. Wasser desselben z. B. einmal 3.56 pCt. weggegangen, nach 3 tägigem Verweilen bei  $100^{\circ}$  (wobei es schmilzt) 9.90 pCt., und erst nach längerem Verweilen bei  $130-140^{\circ}$  war der Verlust auf 12.17 pCt. gestiegen.

<sup>1)</sup> Die Ursache der etwas grösser als  $180^{\circ}$  ausgefallenen Winkelsumme liegt in einer geringen Abrundung der Ecken der zerfliesslichen Säure.

Von Herrn Hemmingson sind ferner das Kupfersalz und das Natriumsalz hergestellt. Ersteres bildet schöne dunkelgrüne Nadeln, welche ein blaugrünes Pulver geben, das Natriumsalz dagegen bildet warzenähnlich gruppirte Nadeln und besitzt ein blumenkohlachtiges Ansehen, etwa wie milchsaures Calcium oder auch levulinsäures Kalium. Beide Salze sind noch nicht analysirt.

Hinsichtlich der Constitution der Levulinsäure können wir noch nichts genaueres mittheilen. Ein vorläufiger Versuch, sie mit Jodwasserstoff und Phosphor zu erhitzen, hat uns eine wie Baldriansäure riechende Masse ergeben.

Wir glauben, dass die mitgetheilten Daten wohl genügen werden, die Levulinsäure ziemlich genau zu charakterisiren. Viele Eigenschaften derselben: der Schmelzpunkt  $33^{\circ}$ , der Siedepunkt zwischen  $235$  und  $255^{\circ}$ , ihre Zerfliesslichkeit, die Schwerlöslichkeit des Silbersalzes, seine Eigenschaft, in Blättchen zu krystallisiren, die Winkelgrösse seiner Krystalle, die Leichtlöslichkeit der übrigen Levulate, die Zusammensetzung des Calciumsalzes  $(C_6H_7O_3)Ca + 2H_2O$ , die Formen des Zink- und Kupfersalzes, der Siedepunkt des Aethylesters  $200-201^{\circ}$ , sind bestimmt genug.

Ein grosser Theil dieser Eigenschaften ist von Nöldecke oder von Conrad an der  $\beta$ -Acetopropionsäure wiedergefunden. Conrad findet für den Schmelzpunkt der zerfliesslichen Säure  $31^{\circ}$ , für den Siedepunkt derselben  $239^{\circ}$ , für den Siedepunkt des Aethylester  $203$  bis  $205^{\circ}$ . Beide finden, dass die Salze, mit Ausnahme des Silbersalzes<sup>1)</sup> sehr leicht löslich sind. Als Differenz könnte man den Wassergehalt der Calciumsalze hervorheben, denn das Nöldecke'sche Salz scheint wasserfrei gewesen zu sein; ferner beschreiben Nöldecke wie Conrad das Calciumsalz als Blättchen, während wir es in Nadeln erhalten haben. Ob diese Verschiedenheiten auf verschieden weit getriebener Reinigung der beiden Säuren beruhen und die Säuren selbst identisch sind, oder ob sie sich schliesslich als verschieden erweisen, muss die Untersuchung der Zersetzungsprodukte derselben lehren, und wir möchten uns in dieser Hinsicht das Studium der Levulinsäure reserviren.

Es ist klar, dass die Levulinsäure Anhaltspunkte zur Erkennung der Structur der Levulose bieten wird. Bestätigt sich ihre Identität mit  $\beta$ -Acetopropionsäure, so ist in der Levulose eine Gruppe von wenigstens 5 normal mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen anzunehmen.

Im Anschluss an die vorstehenden Mittheilungen möchten wir einige Versuche anführen, welche wir bezüglich der Frage der Ent-

<sup>1)</sup> Vielleicht wird Conrad auch die Messung der Winkel des Silberlevulates ausführen, welche uns gute Dienste geleistet hat.

stehung der Levulinsäure angestellt haben. In unserer ersten Mittheilung liessen wir die Frage, ob sie sich nur aus Levulose oder auch in Spuren aus Glycose (Dextrose) bilde, unentschieden, denn in einigen Versuchen hatten wir zwar aus Glycose keine Levulinsäure erhalten, in anderen jedoch Spuren derselben, und, um über die Herkunft dieser Spuren uns Gewissheit zu verschaffen, haben wir zuerst Glycose möglichst gereinigt<sup>1)</sup> und sie dann mit Schwefelsäure gekocht; so gaben z. B. 50 Gr. Glycose aus Invertzucker, die wohl zur Krystallmessung ( $\angle \alpha$  101.4°,  $\angle \beta$  gegen 130°), aber nicht zur Analyse genügende Menge von 0.0357 Gr. Silberlevulat.

Da diese geringe Menge<sup>2)</sup> allenfalls von etwas noch immer in der Glycose vorhandener Levulose herrühren konnte, haben wir diese auf völlig sichere Weise, nämlich durch dieselbe Reaction, welche zur Levulinsäure führt, zerstört, indem wir den an und für sich schon ziemlich reinen Zucker erst 8 Tage mit Schwefelsäure kochten und die dann im Rückstande enthaltene Glycose nach der Gewinnung in möglichst reinem Zustande der Einwirkung neuer Schwefelsäure aussetzten.

400 Gr. Marquart'scher sog. reiner Traubenzucker,  
200 - Schwefelsäure,  
4000 - Wasser

lieferten nach 8tägigem Kochen neben nur 2.06 Gr. Huminsubstanz eine braune Flüssigkeit, aus welcher nach der Entfernung der Säure mittelst Bariumcarbonat, durch Eindampfen und Krystallisiren 210 Gr. gelbe Glycose wiedererhalten wurden, welche sich bei weiterem Reinigen auf 38 Gr. verminderten. Diese wurden mit 38 Gr. Schwefelsäure und 600 Gr. Wasser mehrere Tage gekocht und lieferten auf gewöhnliche Weise 0.25 Gr. abgepresstes Zinklevulat, woraus mit Silbernitrat eine zum Messen der Winkel ( $\angle \alpha$  102.4°), jedoch nicht zur Analyse genügende Menge Silberlevulat gewonnen wurde.

Es bestätigt sich also, dass stets, selbst aus dem gewiss von Levulose, Levulinsäure etc. durch Kochen mit Schwefelsäure, Umkrystallisiren u. s. w. befreiten Traubenzucker, Levulinsäure entsteht, dass diese Quantitäten jedoch immer gering und nicht mit den aus Levulose zu gewinnenden zu vergleichen sind.

Göttingen, Agric.-chem. Laborat.

<sup>1)</sup> Diese Ber. IX, 487.

<sup>2)</sup> Um das Silberlevulat sicher zu erhalten, muss man die aus dem Zucker mit Schwefelsäure erhaltene braune Flüssigkeit mit Barium- oder Calciumcarbonat von Schwefelsäure befreien, und die eingedampfte Flüssigkeit nach dem Versetzen mit Schwefelsäure und Entfernen der abgeschiedenen Sulfate mit Aether ausschütteln, die dann erhaltene durch Erhitzen im Wasserbade von Ameisensäure befreite Flüssigkeit erst mit Zinkoxyd sättigen, das Zinksalz durch Auswaschen mit absolutem Alkohol und Pressen reinigen und dann in concentrirter wässriger Lösung mit Silbernitrat versetzen, einmal vorsichtig aufkochen und filtriren, worauf sich Silberlevulat in mikroskopisch zu messenden Blättchen abscheidet. Ohne vorliegehende Darstellung des Zinksalzes gelingt es meist nicht, das Silbersalz zu erhalten.

**368. Julius Hessert: Ueber den Aldehyd der Phtalsäure.**  
(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften  
in München.)

(Eingegangen am 16. Juli; verl. in d. Sitzung vom 23. Juli von Hrn. Eug. Sell.)

Vor einigen Monaten berichtete Hr. Baeyer über eine Darstellungsmethode des Phtalaldehyds durch Einwirkung von gasförmiger Jodwasserstoffsäure auf Phtalylchlorid. Ich habe seither das Studium der Darstellungsweise sowie des Phtalaldehydes selbst weiter verfolgt und gebe im Folgenden eine kurze Uebersicht der bis jetzt gewonnenen Resultate, obgleich die Untersuchungen noch nicht zum Abschlusse gelangt sind.

Was zunächst die Darstellung des Phtalaldehydes nach der erwähnten Methode betrifft, so wurden die Erwartungen, die man an die leichte Gewinnung kleinerer Mengen (2—3 Gr.) zu knüpfen berechtigt war, für die Gewinnung grösserer Mengen nicht erfüllt. Leider wächst die Ausbeute lange nicht in dem Verhältniss der angewandten Materialien; es treten harzige Produkte in relativ grösserer Menge auf, die Jodwasserstoffsäure scheint auf den Aldehyd selbst weiter einzuwirken, noch ehe sämtliches Chlorid reducirt ist und es wird hier nach schwer, den richtigen Zeitpunkt für das Unterbrechen der Reaction zu treffen. Doch wäre es immerhin möglich gewesen, auch mittelst dieser Methode das für ein weiteres Studium des Aldehydes nöthige Material zu beschaffen, wenn nicht eine inzwischen aufgefundene Modification der von Kolbe und Wischin angegebenen Methode leichter und rascher zum Ziele geführt hätte.

Auf Veranlassung des Hrn. Baeyer versuchte ich die Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine ätherische Lösung von Phtalylchlorid und erhielt sofort so befriedigende Resultate, dass nach Ermittlung einiger Vorsichtsmassregeln der Phtalaldehyd in beliebigen Quantitäten gewonnen werden konnte.

Zu diesem Zweck löst man in einem Kolben 8—10 Gr. Phtalylchlorid in einem bedeutenden Ueberschuss von Aether — etwa 400 Cc. — giebt eine beträchtliche Menge Zink, dann nach und nach verdünnte Salzsäure zu (1 Theil conc. Salzsäure mit 3 Theil Wasser verdünnt). Am Anfang hat man Sorge zu tragen, dass kein Erwärmen der Flüssigkeit eintrete. Nach kurzer Zeit hat sich das Zink mit einer dünnen Harzschicht beschlagen, wodurch dann die Reaction gemässigt und nicht mehr überwacht zu werden braucht; man hat dann nur von Zeit zu Zeit neue Salzsäure zuzugeben, die bei allzu träger Einwirkung jetzt auch stärker genommen werden kann. (Da die Reduction des Phtalylchlorids nur an der Berührungsstelle der Aether- und Salzsäureschicht vor sich geht, so muss selbstverständlich das Zink in die

Aetherschicht hineinragen, die wässrige Chlorzinklösung von Zeit zu Zeit herausgegossen werden.) Durch Umschütteln die Reaction beschleunigen zu wollen, ist nach meinen Erfahrungen unzweckmässig. Nach etwa 12stündiger Einwirkung bei Anwendung von 6—10 Gr. Aldehyd ist die Reduction beendet und eine etwaige gleich anfangs eingetretene gelbe Färbung des Aethers gewöhnlich wieder verschwunden. Die Aetherschicht wird jetzt abgegossen und der Aether abdestillirt; das zurückbleibende gelbe Oel erstarrt nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse von Phtalaldehyd. Zur Reinigung lässt man ihn eine Zeit lang mit Wasser stehen, um noch etwa vorhandenes Phtalylchlorid zu zersetzen, versetzt dann mit einer Lösung von kohlen-saurem Ammoniak, bis ein entstandener Niederschlag von kohlen-saurem Zink wieder gelöst ist und extrahirt mit Aether; es werden auf diese Weise neben Phtalsäure hauptsächlich saure Harze entfernt. Nachdem der Aether wieder abdestillirt, erstarrt jetzt die zurückbleibende noch gelbe Aldehydmasse in derben Krystallen, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin das gelbe Harz ungelöst bleibt, gereinigt werden.

Aus 10—12 Gr. Chlorid werden auf diese Weise 4—5 Gr. Aldehyd erhalten. Doch ist es auch hier zweckmässig, nicht mehr als 7—10 Gr. Chlorid auf einmal zu reduciren, sondern grössere Mengen auf mehrere Gefässe zu vertheilen.

Bezüglich der Eigenschaften des Phtalaldehyds sei hier erwähnt, dass der von Kolbe und Wischin angegebene Schmelzpunkt zu 67° dem nicht ganz reinen Körper angehört; durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigter Aldehyd schmilzt bei 73°. Eine Analyse dieses letzteren ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
C	71.54	71.64
H	4.57	4.48
O	—	23.88
		<hr/> 100.00.

Verhalten gegen Alkalien. Wie schon früher erwähnt, wird der Phtalaldehyd durch Kochen und auch bei einigem Stehen in der Kälte mit Kalilauge in eine neue Säure übergeführt; in derselben Weise wirken auch die kohlen-sauren Alkalien. Zur Gewinnung dieser Säure löst man den Aldehyd in kochender Natronlauge und säuert nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure an, wodurch erstere als ein weisses, zartes Pulver gefällt wird. Die Analyse dieser durch wiederholtes Auflösen in kohlen-saurem Natron und Wiederfällen mit verdünnter Schwefelsäure gereinigten Substanz zeigt, dass sie durch Addition von 1 Mol. Wasser zu 1 Mol. Aldehyd entstanden ist.

Gefunden.	$C_6H_4$	Berechnet für $\begin{array}{c} \diagup COH \\ \diagdown COH \end{array}$	+ $H_2O$ .
C	63.31	63.16	
H	5.37	5.26	
O	—	31.58	
		<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
		100.00.	

Die Phtalaldehydsäure ist in kaltem Wasser viel weniger löslich wie der Aldehyd, löst sich jedoch leicht in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei  $118^\circ$ , wobei sie wieder 1 Mol. Wasser abgibt und in Aldehyd übergeht; ebenso wird schon beim Kochen mit Wasser Aldehyd regenerirt, weshalb sie nicht aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann. Trotzdem ist sie eine wohl charakterisirte Säure; sie rüthet Lakmus stark und löst sich unter Aufbrausen in kohlensauren Alkalien. Ihre Salze sind sämmtlich in Wasser löslich; die der alkalischen Erden lösen sich in der geringsten Menge Wasser und Alkohol, ohne jedoch zerfliesslich zu sein.

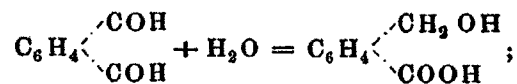
Das Barytsalz, durch Auflösen der Säure in Barythydrat, Entfernen des überschüssigen Baryts mittelst Kohlensäure und Verdampfen zur Trockne erhalten, lieferte bei der Analyse: Ba = 31.0 pCt.; berechnet für einbasische 31.21, für zweibasische 47.70.

Das Silbersalz krystallisirt aus seiner wässerigen Lösung in kleinen Oktaedern. Man erhält es durch Einwirkung der Säure auf frisch gefälltes aufgeschlämmtes Silberoxyd. Die Mutterlauge kann jedoch ohne Zersetzung des Salzes durch Verdampfen nicht concentrirt werden.

Eine Analyse der Krystalle ergab: Ag = 41.08 pCt.; die Säure verlangt als einbasisch Ag = 41.68 pCt., als zweibasisch Ag = 59.0 pCt.

Das Bleisalz wird von Wasser zersetzt.

Die Phtalaldehydsäure ist demnach eine einbasische Säure. Ihrer Basicität, sowie ihrer empirischen Zusammensetzung nach könnte sie daher als dasjenige Derivat der Phtalsäure betrachtet werden, das zu dieser in der nämlichen Beziehung stände, wie die Glycolsäure zur Oxalsäure



dass ihr jedoch diese Formel nicht zukommt, dafür spricht ausser der leichten Bildung auch wieder der leichte Uebergang in ihre Muttersubstanz. Auf ihre nähere Constitution wird sich erst dann mit Sicherheit schliessen lassen, wenn der Phtalaldehyd selbst genauer untersucht sein wird. Denn nach allen bisherigen Versuchen können in letzterem die beiden COH-Gruppen unmöglich die normale Constitution besitzen; seine ausserordentliche Beständigkeit gegen conc.

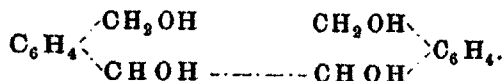


Schwefelsäure, seine Eigenschaft ammoniakalische Silberlösung nicht zu reduciren, sowie die unten näher beschriebenen Reactionen beweisen dies zur Genüge.

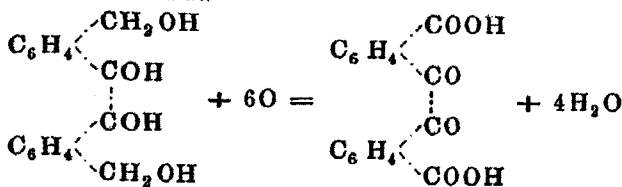
Verhalten gegen Natriumamalgam. Natriumamalgam wirkt auf eine Lösung von Phtalaldehyd in verdünntem Alkohol nur theilweise reducirend; der grösste Theil des Aldehyds bildet mit dem entstandenen Alkali das Natronsalz der Phtalaldehydsäure, das von dem Amalgam nicht weiter angegriffen wird. Hält man dagegen die Flüssigkeit durch Zusatz von Essig- oder verd. Schwefelsäure beständig sauer, so wird die Reduction vollständig und verläuft so rasch, dass Abkühlen nöthig wird. Nach Beendigung der Reaction wird mit Aether extrahirt, Aether sammt einem Theil des Alkohols abdestillirt und die alkoholische Lösung des Reductionsproductes der Krystallisation überlassen. Es zeigen sich bald schöne, weisse Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisirt, leicht rein erhalten werden. Die Zahlen, welche die Analyse dieser Nadeln lieferte, stimmten jedoch nicht für den erwarteten Alkohol der Phtalsäure, sondern führten zu einer Formel, die 1 Atom Wasserstoff weniger enthält.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix} = C_6H_{10}O_2$	$C_6H_9O_2$
C	69.90	70.05	69.57	70.08
H	6.80	6.64	7.25	6.57
O	—	—	23.18	23.35
			100.00	100.00

Die Formel dieses Reductionsproductes muss demnach verdoppelt werden =  $C_{12}H_{18}O_4$ , woraus sich dann folgende Constitution ergibt:



Für die Richtigkeit dieser Formel spricht deutlich das Verhalten des Körpers bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali: man erhält neben Phtalsäure eine Säure, die in Zusammensetzung und allen ihren Eigenschaften mit der von Ador beschriebenen Diphtalylsäure übereinstimmt.



Das gleichzeitige Auftreten von Phtalsäure erklärt sich leicht aus dem Verhalten der Diphtalylsäure gegen Oxydationsmittel.

Während sich also bei der Reduction die eine Seitenkette des Phtalaldehyds wie ein normales Aldehydradical verhält und ein primäres Alkoholradical liefert, verhält sich die andere wie das Radical eines Ketons und verankert bei der Reduction 2 Moleküle des Aldehyds zu einem Pinakon.

Das Phtalylpinakon bildet schöne, weisse Nadeln, die bei 197° schmelzen. Es ist löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Chloroform.

Das Phtalylpinakon ist jedoch nicht das einzige Reductionsprodukt des Aldehyds mit Natriumamalgam; nur etwa der 10. Theil des angewandten Aldehyds wird in dieser krystallisirten Form erhalten, der übrige grösste Theil bildet ein in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser sehr leicht lösliche zähflüssige Masse, die beim Trocknen über Schwefelsäure allmählig fester, in gelinder Wärme hornartig wird. Nach vielen vergeblichen Krystallisationsversuchen wurde dieselbe in kochendem Wasser gelöst, von ungelöstem Harz abfiltrirt und die in der Kälte wieder ausgeschiedene ölige Masse nochmals in derselben Weise behandelt. Der jetzt nur noch schwach gelbliche über Schwefelsäure getrocknete Syrup gab überraschender Weise bei der Analyse Zahlen, die bequem zu der Formel eines Aldehydalkohols der Phtalsäure führen.

	Gefunden.	Berechnet für $C_6H_4$
		$\begin{array}{l} \diagup CH_2OH \\ \diagdown COH \end{array}$
C	70.62	70.59
H	6.16	5.89
O	—	23.52
		100.00.

Bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali liefert dieser Körper wieder Phtalsäure.

Verhalten gegen Ammoniak und Schwefelammonium. Wässriges Ammoniak löst den Phtalaldehyd allmählig zu dem Ammoniaksalz der Phtalaldehydsäure; auf die alkoholische und ätherische Lösung wirkt Ammoniak gar nicht ein; ebenso verhält sich Schwefelammonium. Selbst im zugeschmolzenen Rohre auf 220° erhitzt hatten Ammoniak und Schwefelammonium, beide in alkoholischer Lösung, noch nicht eingewirkt; erst als die Temperatur einige Stunden auf 240° erhalten wurde, war der Inhalt des mit alkoholischen Schwefelammonium beschickten Rohres nach dem Erkalten mit einem Gewirre langer, fadenförmiger Krystalle erfüllt. Der neue Körper ist so gut wie unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff; in kochendem Eisessig gelöst, krystallisirt er daraus beim Erkalten in feinen, meist sternförmig gruppirten Nadeln, die bei 260° noch nicht schmelzen. Eine Analyse dieses Körpers liegt noch nicht vor.

Alkoholisches Ammoniak hatte auch bei 240° noch nicht auf Phtalaldehyd eingewirkt.

Verhalten gegen Anilin. Von allen übrigen allgemeinen Reactionen hat bei dem Phtalaldehyd bis jetzt nur noch das von Schiff entdeckte Verhalten der Aldehyde gegen Anilin, den Aldehydsauerstoff gegen den Anilinrest  $C_6H_5N$  auszutauschen, zu einem Resultat geführt. Doch findet auch hier eine Reaction erst über dem Siedepunkte des Anilins statt, während sie bei den übrigen Aldehyden schon grösstentheils in der Kälte eintritt.

Man erhitzt Phtalaldehyd mit Anilin einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 200—220°. Die entstandene Verbindung bleibt auch nach dem Erkalten in dem überschüssigen Anilin gelöst. Auf Zusatz verdünnter Salzsäure werden dann glänzende Krystallfitter gefällt, die, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol krystallisirt, in schönen Blättchen erhalten werden.

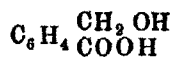
Nach der Analyse ist auch hier wieder nur eine Seitenkette als Aldehydgruppe aufgetreten:

	Gefunden.	Berechnet für $C_6H_4 \begin{matrix} CH \cdot NC_6H_5 \\ COH \end{matrix}$ .
C	80.30	80.38
H	5.27	5.27
N	—	6.70
O	—	7.65
		100.00.

Die Anilinverbindung des Phtalaldehyds krystallisirt aus heissem Alkohol in sehr schönen, silberglänzenden Blättchen, die von Spuren anhaftenden Anilins leicht etwas violett gefärbt erscheinen. Der Körper ist sehr schwer löslich in kochendem Wasser, schwer in Aether, leicht in Benzol und Chloroform. Er schmilzt bei 160°.

Durch Kochen mit conc. Alkalien oder Säuren wird er nicht wieder zerlegt.

Vielleicht gelingt es in diesem Körper die noch freie Seitenkette in die Carboxylgruppe überzuführen, in der andern durch Elimination des Anilinrestes die Aldehydgruppe zu regeneriren, diese dann zu reduciren und auf diese Weise zu der oben erwähnten mit der Phtalaldehydsäure isomeren Säure



zu gelangen.

Die weitere Untersuchung wird fortgesetzt.

369. G. Vortmann: Zur Kenntniss der Kobaltammonium-  
Verbindungen.

II. Mittheilung.

(Eingegangen am 30. Juli.)

Vor einiger Zeit berichtete ich in einer kurzen Mittheilung<sup>1)</sup> über zwei neue Kobaltammoniumverbindungen, die ich aus einer mehrere Tage an der Luft gestandenen Lösung von Kobaltoxydulcarbonat in kohlensaurem und kaustischen Ammoniak, beim Behandeln derselben mit Salzsäure einerseits in der Kälte, andererseits beim Kochen erhielt.

Ich will nun in Folgendem die Resultate meiner weiteren Untersuchungen kurz mittheilen und verweise betreffs der ausführlicheren analytischen Angaben auf meine in den Annalen der Chemie und Pharmacie demnächst erscheinende Abhandlung.

Die oxydirte und durch Eindampfen concentrirte ammoniakalische Kobaltcarbonatlösung, die ich hier der Kürze halber mit *B* bezeichnen will, giebt, wie ich bereits angeführt habe, mit Salzsäure in der Kälte einen rothen, in der Wärme jedoch einen violetten Niederschlag, die zu einander sich ähnlich verhalten, wie das Roseokobaltchlorid zum Purpurekobaltchlorid, und die ich, gestützt auf deren Wasser-, Kobalt- und Chlorgehalt für diesen isomere Verbindungen hielt. Spätere Untersuchungen zeigten jedoch, dass dieses nicht der Fall sei, und dass, während das Roseo- und Purpurekobaltchlorid 10 Mol.  $\text{NH}_3$  auf 1 Mol. Kobalt enthalten, in den neuen Verbindungen 8 Mol.  $\text{NH}_3$  auf 1 Mol. Kobalt kommen. Es möge mir daher gestattet sein, die beiden neuen Salze als Octaminroseo- und Octaminpurpureochlorid zu bezeichnen, zur Unterscheidung von dem bereits bekannten Decaminroseo- und Decaminpurpureochlorid.

Octaminpurpureochlorid.

Ich beginne mit der Beschreibung dieses Salzes, weil es weit beständiger ist und leichter in reinem Zustande erhalten werden kann, als sein entsprechendes Roseosalz.

Zu seiner Darstellung übersättigt man die Lösung *B* mit halbverdünnter Salzsäure, erwärmt auf dem Wasserbade bis die Flüssigkeit eine rein violette Farbe angenommen hat und lässt dann 12 bis 24 Stunden stehen; das während dieser Zeit niedergefallene Krystallpulver wird auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und nach dem Verdunsten des Alkohols, bei  $110^\circ$  getrocknet.

Das so erhaltene Salz ( $\alpha$ ) ist noch nicht ganz rein, es enthält noch ziemlich viel Decaminpurpureochlorid. Um es von diesem zu

<sup>1)</sup> Diese Berichte X. 154.

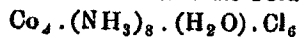
befreien, behandelt man es öfters mit kaltem Wasser, filtrirt und fällt das Filtrat mit concentrirter Salzsäure in der Kälte, wobei das reine Salz in Form eines schön violetten, aus kleinen Octaëdern bestehenden krystallinischen Pulvers (*b*) sich abscheidet; auf dem Filter bleibt ein hellrothviolett Pulver (*c*) zurück, das nun zum grössten Theile aus Decaminpurpureochlorid besteht.

Die Analyse der bei 110° C. getrockneten Salze ergab folgende Zusammensetzung:

	(a <sub>1</sub> )	(a <sub>2</sub> )	(b <sub>1</sub> )	(b <sub>2</sub> )
Kobalt . . =	23.613	—	23.6348	—
Ammoniak =	28.360	28.387	28.7120	27.188
Wasser . . =	5.412	6.276	—	7.1875
Chlor . . . =	42.290	—	42.1905	—

(a<sub>2</sub> und b<sub>2</sub> sind Salze einer zweiten Bereitung.)

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel:



welche verlangt:

Kobalt . . =	23.459
Ammoniak =	27.037
Wasser . . =	7.158
Chlor . . . =	42.346
	<u>100.000.</u>

Das bei der Reinigung des Salzes (a<sub>1</sub>) zurückbleibende Salz (*c*) enthält 32.5157 pCt. Ammoniak, während Decaminpurpureochlorid 33.95 pCt. verlangt.

Das Octaminpurpureochlorid krystallisirt in kleinen Octaëdern von tief violetter Farbe; es löst sich leicht in Wasser und wird aus der wässerigen Lösung durch conc. Salzsäure nur theilweise niedergeschlagen, da die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit selbst nach längerem Stehen noch stark violett gefärbt bleibt. Bei 120° verliert es nichts an Gewicht; in einem einerseits zugeschmolzenen Glasröhrchen erhitzt giebt es neben Salmiak und Ammoniak auch ziemlich viel Wasser ab. Desgleichen entwickelt es Wasser beim Erhitzen im Vacuum und in einem Strome trockenen Wasserstoffgases. Es enthält somit Sauerstoff.

Zur Prüfung, ob derselbe im Salze etwa in einer anderen Form als an Wasserstoff gebunden enthalten sein könnte, wurde das Oxydationsvermögen des Salzes bestimmt, und zwar einmal durch Kochen des Salzes mit Eisenchlorürlösung, Zusatz von Jodkalium und Titriren mit Natriumhyposulfit, ein anderesmal durch Kochen der Substanz mit Jodkalium und Salzsäure und Titriren des ausgeschiedenen Jods mit Natriumhyposulfit. Es wurden erhalten:

Gehalt an wirksamem Sauerstoff:

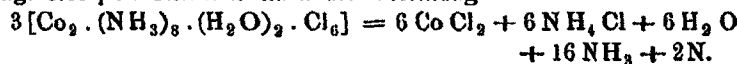
2.9428 pCt. und 3.2378 pCt.

Für die blosse Umwandlung des Kobaltoxyds in Kobaltoxydul berechnen sich 3.2 pCt. wirksamen Sauerstoffs.

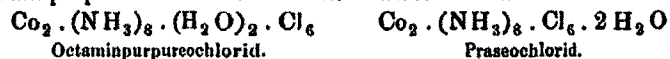
Der Sauerstoff kann demnach nur als Wasser in der Verbindung enthalten sein; um die Menge desselben zu bestimmen, wurde eine gewogene Menge der Substanz entweder zwei Stunden lang im Luftbade oder in einer mit einem Chlorcalciumrohr verbundenen Kugelhöhre im Sandbade auf 210° erhitzt, während gleichzeitig ein schwacher Strom trockenen Wasserstoffgases durch den Apparat geleitet wurde.

In beiden Fällen wurde im zurückbleibenden Salze der Gehalt an Ammoniak ermittelt und falls ein geringer Verlust an diesem sich ergeben hatte, dieser vom Gewichtsverluste des Salzes oder von der Gewichtszunahme des Chlorcalciumapparates abgezogen.

Um die oben angegebene Zusammensetzung des Salzes zu bestätigen, erhitze ich eine gewogene Menge desselben im Vacuum und fand, dass hierbei 2.04 pCt. Stickstoff frei werden; obige Formel verlangt 1.85 pCt. Stickstoff nach der Gleichung:



Das Octaminpurpureosalz steht in innigem Zusammenhang mit dem von Fr. Rose erhaltenen Praseokobaltchlorid; beiden Salzen kommt dieselbe Formel zu, nur mit dem Unterschied, dass bei ersterem die 2 Mol. H<sub>2</sub>O Constitutionswasser, bei letzterem aber Krystallisationswasser sind und daher bei 110° sich leicht austreiben lassen. Um diesen Unterschied auch graphisch hervorzuheben, schreibe ich beim Octaminpurpureochlorid die 2 Mol. Wasser innerhalb des Moleküls.



Beide Salze lassen sich leicht ineinander überführen; wird Praseokobaltchlorid mit halbverdünnter Salzsäure erhitzt, so erhält man eine tief violette Lösung, aus der beim Erkalten allmählig kleine violette Octäeder des Octaminpurpureochlorids sich abscheiden. Umgekehrt giebt letzteres Salz beim vorsichtigen Versetzen seiner Lösung in conc. Schwefelsäure mit Salzsäure, nach längerem Stehen grüne, nadelartige Krystalle von Praseokobaltchlorid.

Fr. Rose führt in seinen „Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen“ an, dass aus der durch Erwärmen violett gewordenen wässerigen Lösung des Praseokobaltchlorids, auf Zusatz von conc. Salzsäure hauptsächlich Purpureokobaltchlorid fällt und dass beim Erwärmen und Abkühlen der Lösung in conc. Salzsäure behufs Herstellung grösserer Krystalle, sich gleichzeitig Purpureokobaltchlorid bilde. Ebenso giebt er beim Dichrokokobaltchlorid an, dass erwärmte salzsaure Lösungen desselben bald Purpureokobaltchlorid abscheiden, desgleichen die Lösungen in Ammoniak nach dem Uebersättigen mit Salzsäure, dass diese jedoch beim

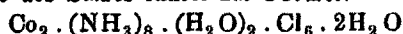
Eindampfen grüne, in Salzsäure nur ganz allmählig lösliche Ränder zeigen. — Letzteres Verhalten habe ich auch beim Eindampfen der salzsauren Mutterlaugen des Octaminpurpureochlorids beobachtet. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass alle diese von Fr. Rose, wohl nur wegen ihrer Farbe, für Decaminpurpureochlorid gehaltenen Zeretzungsprodukte nichts anderes waren, als Octaminpurpureochlorid. Doch will ich nicht unterlassen zu bemerken, dass letzteres Salz und somit auch das Praseokobaltchlorid durch anhaltendes Kochen mit conc. Salzsäure unter Chlorentwicklung grösstentheils in Decaminpurpureochlorid übergehen, welches sich als violettrothes Pulver abscheidet, während die Lösung Kobaltchlorür enthält.

#### Octaminroseochlorid.

Dieses Salz erhält man durch Fällung der Lösung B mit conc. Salzsäure in der Kälte, als hochrothen Niederschlag, der aus einer verdünnteren Auflösung erst nach einiger Zeit, dafür aber in ganz kleinen glänzenden Kryställchen sich abscheidet. Seine Darstellung habe ich bereits in meiner ersten Mittheilung ausführlich beschrieben.

Das so erhaltene Salz enthält je nach Umständen mehr oder weniger Decaminroseochlorid; die Analysen ergaben mir daher stets einen zu hohen Ammoniakgehalt. Bei 110° C. verliert das Salz 2 Mol. Wasser und geht dabei in das eben beschriebene Octaminpurpureochlorid über. Seine Reindarstellung ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, da es sich in Wasser ebenso leicht auflöst, wie das Decaminroseochlorid. Am besten dürfte es sich aus dem Octaminpurpureochlorid erhalten lassen, durch Eintragen desselben in verdünnte, erwärmte Ammoniakflüssigkeit und Füllen der erkalteten Lösung mit Salzsäure, in ähnlicher Weise, wie Fr. Rose das reine Decaminroseochlorid darstellte. Ich habe diesen Versuch noch nicht ausführen können, da ich von dem reinen Octaminpurpureochlorid noch nicht eine dazu genügende Menge erhalten habe.

Die Analyse des Salzes führte zur Formel:



welche verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.	
Kobalt . . . . =	21.89	22.1876	22.1537 22.1762
Ammoniak . . =	25.23	26.6218	26.0557 —
Chlor . . . . =	39.52	39.6314	— —
Krystallwasser =	6.68	6.7582	6.7939 6.6371.

#### Praseokobaltchlorid.

Dieses bisher nur von Fr. Rose untersuchte Salz bildet sich in reichlicher Menge, wenn man die erwärmte salzsaure Flüssigkeit, aus der das Octaminpurpureochlorid sich abgeschieden hatte, längere Zeit

stehen lässt. Die vom Octaminroseochlorid abdecantirte Flüssigkeit besitzt eine rothe, ein wenig in's Violette ziehende Farbe und giebt selbst nach langem Stehen kein Praseosalz; dies ist jedoch der Fall, wenn sie auf dem Wasserbade so lange erwärmt wird, bis sie eine rein blaviolette Farbe angenommen hat, wobei stets deutlicher Chlorgeruch sich bemerkbar macht. Sehr schön erhält man es durch Auflösung der weiter unten zu beschreibenden Carbonate in conc. Schwefelsäure und Versetzen der Lösung mit Salzsäure bis das Aufbrausen aufhört; nach längerem Stehen scheidet sich das Praseosalz in kleinen grünen Nadeln ab, mit nur wenig Octaminpurpureochlorid verunreinigt, das sich jedoch durch Auswaschen mit halb verdünnter Salzsäure leicht entfernen lässt. Das so erhaltene Salz verliert bei 110° C.

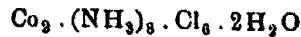
I.

6.7829 pCt.

II.

7.067 pCt. Wasser;

die Formel



verlangt 7.16 pCt.  $\text{H}_2\text{O}$ . Im wasserfreien Salze wurden gefunden 25.007 und 25.336 pCt. Kobalt; für dasselbe berechnen sich 25.27 pCt.

Neben diesem Salze erhielt ich auch noch eine geringe Menge Dichrokobaltchlorid, welches in seinen Eigenschaften mit dem von Fr. Rose unter diesem Namen beschriebenen Salze übereinstimmte.

#### Schwarzes Salz.

Dieses ebenfalls von Fr. Rose zuerst untersuchte Salz erhielt ich nach meiner Methode nur in geringer Menge. Zur Darstellung einer grösseren Quantität desselben wurden 50 Gr. kryst. Kobaltchlorür in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, die Lösung mit 250 Gr. starker Ammoniakflüssigkeit versetzt, aufgeköcht, filtrirt und im offenen Kolben stehen gelassen; nach ungefähr 20 Stunden wurde aufgeköcht und nach dem Erkalten mit conc. Salzsäure gefällt. Der dunkelbraunrothe Niederschlag, aus einem Gemenge von sog. schwarzem Salze und Decaminroseochlorid bestehend, wurde von letzterem Salze durch wiederholtes Schütteln mit halbverdünnter Salzsäure befreit und das zurückbleibende schwarze Salz mit absolutem Alkohol gewaschen und mehrere Tage über conc. Schwefelsäure getrocknet.

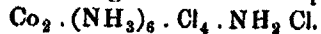
Der Wassergehalt des Salzes betrug nach verschiedenen Bereitungen 2.22, 1.527, 0.773, 1.168 pCt., und kann daher, wegen seiner geringen und wechselnden Menge, das Wasser nicht als wesentlicher Bestandtheil der Verbindung betrachtet werden.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab folgende Zusammensetzung:

Kobalt . . . . .	= 28.006	28.39	27.867
Chlor . . . . .	= —	42.253	42.019
Ammoniak . . . . .	= —	29.132	29.265
[Stickstoff] . . . . .	= —	23.991	24.100,



Diesen Zahlen würde folgende Formel entsprechen:



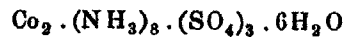
Diese verlangt:

	Theorie.	Rose fand im Mittel.
Kobalt . . . . .	= 28.53	28.49
Chlor . . . . .	= 42.92	41.83
Ammoniak . . . . .	= 28.78	—
[Stickstoff] . . . . .	= 23.72	23.33.

Das schwarze Salz, für das ich den Namen „Melanochlorid“ in Vorschlag bringen möchte, hat bei 110° getrocknet, eine grünschwarze Farbe; ebenso sieht es aus beim Schütteln mit starkem Alkohol, wogegen es nach dem Trocknen über conc. Schwefelsäure eine dunkelgrauviolette Farbe besitzt. Seine leichte Zersetzbarkeit in wässriger und saurer Lösung dürfte für obige Formel sprechen; es löst sich in conc. Schwefelsäure zu einer braunschwarz gefärbten Flüssigkeit auf, die schon bei gelindem Erhitzen unter Stickstoffentwicklung eine pfirsichblüthrothe Farbe annimmt, und nun alles Kobalt als Oxydsalz enthält; hierbei giebt das Salz 2.11 pCt. Stickstoff ab, Fr. Rose fand beim Erhitzen des Salzes im Vacuum 2.18 und 2.58 pCt. N, obige Formel verlangt 2.25 pCt. Stickstoff.

#### Octaminsulfat.

Beim Uebersättigen der Lösung B mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte erhält man eine rothe Lösung, die mit Alkohol bis zur bleibenden Trübung versetzt, sehr bald hochrothe nadelförmige Kryställchen absetzt. Diese, mit Alkohol bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, ergaben eine der Formel

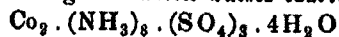


entsprechende Zusammensetzung:

	Theorie.	Versuche.	
Kobalt . . . . .	= 18.154	17.98	— 17.8148
Schwefelsäure . . . . .	= 36.923	—	37.0538 —
Ammoniak . . . . .	= 20.923	—	21.9096 20.501
Wasser . . . . .	= 16.615	15.9557	— 16.7378.

Es ist dieses Salz somit das dem Praseokobaltchlorid entsprechende Sulfat. Bei 110° getrocknet, besitzt es eine schön violette Farbe und löst sich nun auch in Wasser mit solcher Farbe auf. Wird die wässrige, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des wasserhaltigen Salzes gekocht, so wird sie ebenfalls violett und giebt, wenn warm mit Alkohol versetzt, ein Salz das in Form einer violettgefärbten öligen Flüssigkeit auf dem Boden des Gefäßes sich ansammelt und beim Erkalten allmählig krystallinisch erstarrt; wird jedoch die erkaltete Lösung mit Alkohol versetzt, so scheidet sich das Salz in kleinen

rothvioletten Nadelchen ab. Die Analyse des mit Alkohol gewaschenen und über Schwefelsäure getrockneten Salzes führte zur Formel



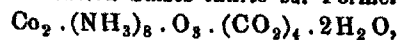
diese verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
Kobalt . . . .	= 19.218	19.2509
Schwefelsäure =	39.088	39.5026
Ammoniak . . =	22.149	21.4914
Wasser . . . .	= 11.726	11.9048.

Das Salz löst sich in Wasser leicht mit violetter Farbe auf.

#### Saures Octamincarbonat.

Dieses Salz ist in der Lösung *B* enthalten, wenn diese lange Zeit dem Einflusse der Luft ausgesetzt war. Man erhält es durch Versetzen der Lösung *B* mit Alkohol bis zur bleibenden Trübung; nach mehrtägigem Stehen hat es sich gemengt mit den, sogleich zu beschreibenden, beiden anderen kohlen-sauren Salzen abgeschieden; von diesen kann es sehr leicht erst mechanisch, schliesslich durch Abspülen mit kaltem Wasser befreit werden. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes führte zur Formel:



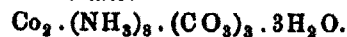
welche verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
Kobalt . . . .	= 22.95	22.3372 —
Kohlensäure . =	34.24	31.6214 31.8368
Ammoniak . . =	26.45	25.4334 —
Wasser . . . .	= 7.00	6.4102 —

Es krystallisirt in carmoisinrothen bis 1 Cm. langen Prismen; in Wasser löst es sich nicht sehr leicht zu einer dunkelkirschrothen Flüssigkeit auf, die mit Salzsäure in der Kälte Octaminroseochlorid, in der Wärme ein Gemenge von Praseokobaltchlorid und Octaminpurpureochlorid giebt.

#### Neutrales Octamincarbonat.

Die Mutterlange bei der Bereitung des vorigen Salzes giebt auf weiterem Alkoholzusatz dieses Salz, das sich nach längerem Stehen in violettrothen, rhombischen Blättchen abscheidet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

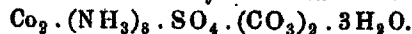


	Berechnet.	Gefunden.
Kobalt . . . .	= 24.18	24.798 —
Ammoniak . =	27.87	27.761 28.21
Kohlensäure. =	27.05	25.244 —
Wasser . . . =	11.06	11.383 —

Der Kohlensäuregehalt wurde etwas zu niedrig gefunden, da es mit einer geringen Menge des folgenden Salzes verunreinigt war. Es löst sich leicht mit violetter Farbe in Wasser auf und giebt mit Salzsäure dieselben Produkte, wie das vorher beschriebene saure Salz.

#### Kohlensaures Octaminsulfat.

War das Kobaltoxydulcarbonat, das zur Darstellung der Lösung *B* diente, aus Kobaltaulfat bereitet worden, so hält es ziemlich viel Schwefelsäure zurück. Die aus solchem mit basisch schwefelsaurem Kobaltoxydul verunreinigten Kobaltoxydulcarbonat bereitete Auflösung *B*, wie solche zu fast allen diesen Versuchen diente, giebt auf Zusatz von Alkohol neben dem sauren Octamincarbonat eine ziemlich grosse Menge eines in kupferrothen Blättchen krystallisirten Salzes von der Formel:



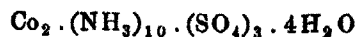
Das bei 110° getrocknete Salz ergab folgende Zusammensetzung:

Kobalt . . . . .	= 25.106	25.2978	—
Ammoniak . . . . .	= 28.936	28.7524	28.7247
Kohlensäure . . . . .	= 18.723	18.424	—
Schwefelsäure . . . . .	= 17.021	—	—

Das Salz enthält 10.239 pCt. Wasser, für obige Formel berechnen sich 10.305 pCt. Gewöhnlich fand ich jedoch den Wassergehalt etwas niedriger; so ergaben mir Salze zweier anderer Bereitungen 9.0411 und 9.0156 pCt. Wasser, was  $2\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  entsprechen würde, wofür sich 8.73 pCt. berechnen.

Ueber ein anderes Sulfat und zwei Carbonate, welche dem Octaminroseo- und Octaminpurpureochlorid zu entsprechen scheinen, hoffe ich ein anderesmal berichten zu können, da ich diese erst einmal erhalten habe, ihre Existenz daher noch der Bestätigung bedarf.

Zum Schlusse füge ich noch eine Analyse des Decaminroseosulfates an, welches ich mit einem Gehalte von 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten habe. Die Formel:



verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.	
Kobalt . . . . .	= 18.21	17.9394	17.9655
Ammoniak . . . . .	= 26.23	26.0364	25.2167
Wasser . . . . .	= 11.11	10.6061	10.5211.

Dieses Salz hat auch C. D. Braun<sup>1)</sup> erhalten, er fand darin 10.9 pCt.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Das Salz krystallisirt in dunkelrothen kleinen Nadeln und löst sich leicht in Wasser.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXXXVIII, 118.

Das Decaminroseosulfat mit 5 Mol. Wasser habe ich ebenfalls erhalten und zwar, übereinstimmend mit C. D. Braun, als rosenrothes in Wasser leicht lösliches Krystallpulver.

Es sei mir noch gestattet, an dieser Stelle Hrn. Prof. Rammelsberg meinen besten Dank zu sagen, für die Bereitwilligkeit, mit der ich in seinem Laboratorium Alles, was ich zu meinen Arbeiten nöthig hatte, erhielt.

Berlin, Juli 1877, anorgan. Laborat. d. Kgl. Gew.-Akad.

### 370. S. Natanson und G. Vortmann: Ueber Phosphorzinn.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 30. Juli.)

Seit einiger Zeit wird von der Firma J. Ravené & Söhne Phosphorzinn in den Handel gebracht, welches in den Graupener Zinnwerken zu Mariaschein (Böhmen) erzeugt wird.

Dieses Phosphorzinn findet zur Darstellung der Phosphorbronze, anstatt des Phosphorkupfers Anwendung und wird in zwei Qualitäten vorrätzig gehalten, von denen eine

(No. 0) 5 pCt. Phosphor, die andere

( - 1) 2.5 pCt. Phosphor enthalten soll.

In Anbetracht des Umstandes, dass die Verbindungen des Phosphors mit Zinn erst wenig untersucht sind, haben wir es unternommen uns eingehender mit dem Studium derselben zu beschäftigen, wurden aber durch den Eintritt der Ferien verhindert unsere Untersuchung zu einem befriedigenden Abschluss zu bringen; wir sind daher genöthigt vorläufig nur eine kurze Mittheilung zu machen, hoffend dieselbe bald vervollständigen zu können.

Pelletier und Landgrebe<sup>1)</sup> (1829), deren Mittheilungen die ältesten sind, erhielten das Phosphorzinn durch Aufwerfen von Phosphor auf schmelzendes Zinn und durch Schmelzen gleicher Theile Phosphorglas mit Zinn, als eine silberweise, blättrig krystallinische, 15 pCt. Phosphor enthaltende Masse. Berthier<sup>2)</sup> stellte Phosphorzinn durch Zusammenschmelzen von Zinnfeile oder Zinnoxid mit Kohle, Beinasche, Quarzpulver und Borsäure dar.

Nach H. Rose<sup>3)</sup> (1832) bildet sich ein Phosphorzinn der Formel  $\text{Sn P}_3$  bei der Zersetzung des Phosphorwasserstoffzinnchlorids mit Wasser, und nach Schrötter<sup>4)</sup> eines von der Formel  $\text{Sn P}$ , durch

<sup>1)</sup> Schweig. Journ. Bd. 55, S. 104.

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. XXXIII, 180.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. XXIV, 326.

<sup>4)</sup> Sitzungsber. d. k. Akad. zu Wien. 1849, S. 301.

Erhitzen von Zinnfeile im Phosphordampf. Die letzte uns bekannte Angabe rührt von Vigier<sup>1)</sup> her, der das Phosphorzinn durch Ueberleiten von Phosphordampf über geschmolzenes Zinn in einem Strome Wasserstoffs oder Stickstoffs erhalten hat.

Die Methoden, Phosphorzinn darzustellen, welcher wir näherer Untersuchung unterworfen, sind folgende:

1) Erhitzen eines Gemenges von 3 glasiger Phosphorsäure mit 1 Kohle und 6 Zinn.

2) Zusammenschmelzen von glasiger Phosphorsäure mit Zinn.

3) Ueberleiten von Phosphordampf über geschmolzenes Zinn, im Wasserstoffstrom.

4) Aufwerfen von Phosphor auf geschmolzenes Zinn.

Das nach diesen Methoden dargestellte Phosphorzinn war silberweiss und von blättrig krystallinischen Gefüge und löste sich in Salzsäure unter Phosphorwasserstoffentwicklung auf.

Die Analyse des nach 1) dargestellten Phosphorzinns ergab folgende Zusammensetzung:

Sn 97.97

P 1.52 und 1.37.

Sein specifisches Gewicht war 6.793; beim Glühen im Wasserstoffstrom verliert diese Verbindung 0.997 pCt. Phosphor.

Wird dieses Phosphorzinn mit Salpetersäure kurze Zeit erhitzt und soviel Salzsäure zugegeben, dass die durch Zinnsäure trüb gewordene Flüssigkeit sich eben klärt, und dann längere Zeit gelinde erhitzt, so hinterbleibt ein, aus kleinen, gelblich metallisch glänzenden Blättchen bestehender Rückstand, der mit Wasser gut ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet, bei der Analyse folgenden Gehalt an Zinn ergab: 74.979 und 75.028 pCt.

Diese Verbindung wird durch Salpetersäure erst nach sehr langem Kochen angegriffen, in Salzsäure löst sie sich unter Phosphorwasserstoffgasentwicklung auf, und scheidet zugleich einen gelben, pulverigen Körper ab, der bei Zusatz von Salpetersäure sich ebenfalls löst. Wurde eine gewogene Menge der Substanz mit Salzsäure längere Zeit gekocht und dann mit Salpetersäure behandelt, so wurden in der Lösung 5.7848 pCt. Phosphor gefunden, die nicht als Phosphorwasserstoffgas entwichen waren. Wurde die Verbindung mit Kalilauge gekocht, so entstand unter Phosphorwasserstoffgasentwicklung eine bräunlichgelbe Lösung, während gleichzeitig silberweisse Blättchen ungelöst blieben. Diese wurden zu wiederholten Malen mit Kalilauge gekocht, sodann mit Wasser ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet. Sie enthielten: 79.527 pCt. Zinn. Die Formel Sn P würde 78.89 pCt. Zinn verlangen.

<sup>1)</sup> Bul. soc. chim. 1861, 5.

Bei der zweiten Methode erhielten wir ein Phosphorzinn mit einem Phosphorgehalt von 0.746 und 0.827 pCt.

Das nach 3) erhaltene Phosphorzinn hatte ein kleinblättriges Gefüge und ergab folgende Zusammensetzung:

Sn 96.551  
P 2.856.

Die vierte Darstellungsmethode ergibt auch Phosphorzinn von kleinblättrigem Gefüge.

Die im Handel vorkommenden zwei Sorten von Phosphorzinn sind ebenfalls silberweisse Massen mit blättrigem Bruche und enthalten:

(No. 0) 95.904 pCt. Sn  
( - 1) 98.9 - Sn.

Wir gedenken unsere Untersuchungen im nächsten Semester fortzusetzen.

Berlin, Anorg. Lab. d. kgl. Gewerbe-Akademie.

### 371. C. O. Cech: Ueber das Verhalten des Taurins im Organismus der Vögel.

(Eingegangen am 17. Juli.)

Den meisten Angaben über das Verhalten einer Substanz „im Organismus“ liegen Fütterungsversuche an Hunden zu Grunde. Es hat sich nun in neuerer Zeit nach und nach gezeigt, dass eine Verallgemeinerung dieser an Hunden erhaltenen Resultate nicht ohne Weiteres zulässig ist, dass vielmehr wesentliche Unterschiede in den verschiedenen Thierspecies der Säugethiere constatirt werden müssen, namentlich mit Rücksicht darauf ob es sich um Fleischfresser oder Pflanzenfresser handelt. Noch viel weniger aber ist eine Verallgemeinerung gestattet mit Rücksicht auf die grosse Ordnung der Vögel, die sich durch die Endprodukte des Stoffwechsels sehr wesentlich von den Säugethieren unterscheiden.

Trotzdem sind Vögel bei den Versuchen über das Verhalten heterogener Substanzen bisher sehr wenig berücksichtigt worden.

Ich habe (auf Vorschlag des Hrn. E. Salkowski) zunächst Versuche über das Verhalten des Taurins bei Hühnern angestellt, welches, wie dieser Forscher <sup>1)</sup> bereits früher nachgewiesen hat, beim Menschen und beim Hunde in die entsprechende Uramidosäure übergeht, während es bei Kaninchen (wahrscheinlich in Folge einer primären Zersetzung im Darmcanal) ein Auftreten von unterschwefliger Säure und Schwefelsäure im Harn bewirkt. Die Hühner erhielten

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 637.

1 bis 2 Gr. aus Rindergalle dargestelltes und völlig reines Taurin pro Tag, als Lösung in den Schlund eingegossen. Dasselbe zeigt keine directen giftigen Wirkungen, indessen stellen sich die Zeichen von Darmcatarrh ein, die Entleerungen werden dünnflüssig und die Thiere verlieren bei längerer Fortsetzung der Versuche die Fresslust.

Zunächst erschien ein grosser Theil des Taurins in den Ausscheidungen wieder. Da es nicht möglich ist, den Harn und die Darmentleerung bei den Vögeln gesondert aufzufangen, so muss es auch unentschieden bleiben, ob das Taurin gar nicht resorbirt oder resorbirt und unverändert wieder ausgeschieden wird. Die dem Taurin entsprechende Uramidosäure, die Uramidosulfäthylsäure, war in den Entleerungen nicht nachweisbar.

Zur Untersuchung darauf wurden die frischen Excremente mit 90-procentigem Alkohol digerirt, die alkoholischen Auszüge abdestillirt und eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, ohne von den ausgeschiedenen harzigen Massen abzufiltriren, mit Bleiessig gefällt, filtrirt, durch Schwefelwasserstoff entbleit und eingedampft; es gelang so, den massenhaft in den Entleerungen enthaltenen Gallenfarbstoff vollständig zu eliminiren. Das weitere Verfahren war dasselbe, das von Hrn. E. Salkowski bei der Untersuchung des Harns angewendet wurde (siehe Virchow's Archiv, Band 58, p. 490). Ebenso wenig fanden sich unterschweflige Salze in den Excrementen. Zur Untersuchung darauf diente der oben erwähnte Bleiniederschlag (jedoch erst nach möglichster Abscheidung der harzigen Massen dargestellt), der ausgewaschen und mit kohlen-saurem Ammon digerirt wurde, um die unterschweflige Säure an Ammoniak zu binden. Ein Controlversuch, bei dem Hühnerexcrementen kleine Mengen von unterschweflig-saurem Natron zugesetzt wurden, zeigte die Brauchbarkeit dieser Methode.

Andererseits konnte aber auch nie den Hühnern eingegebenes, unterschweflig-saures Natron (etwa 1 Gr. krystallisirtes Salz pro Tag) in den Entleerungen wieder aufgefunden werden.

Dieselben enthielten dagegen reichlich schwefelsaure Salze. Es ist also wohl möglich, dass aus dem Taurin unterschweflige Säure gebildet, jedoch weiter oxydirt wird. Ein, soweit als dies möglich, genauer quantitativer Versuch ergab eine unzweifelhafte Steigerung der Schwefelsäureausscheidung unter dem Einflusse von Taurin.

Ein ausgewachsenes Huhn von normalem Körpergewicht erhielt an drei Normaltagen 100 Gr. Hafer, an den drei darauf folgenden Tagen 150 Gr. Hafer und 5 Gr. Taurin in gelöster Form.

Die ausgeschiedene Schwefelsäure betrug an den Normaltagen im Ganzen 0.389 Gr., an den drei Fütterungstagen aber 0.890 Gr.

Harnsäure wurde ausgeschieden in der ersten Periode 5.346 Gr., in der zweiten Periode 5.586 Gr. Die Harnsäure erwies sich als schwefelfrei.

Es fragt sich nun, was aus dem Kohlenstoff und Stickstoff des zersetzten Taurins geworden sei, dessen Schwefel sich als Schwefelsäure fand. Gewiss lag die Annahme am nächsten, dass der kohlenstoff- und stickstoffhaltige Rest in Harnstoff übergegangen ist.

Die Untersuchung der Excremente liess jedoch so wenig Harnstoff erkennen, dass derselbe nicht einmal mit Sicherheit als vom Taurin abstammend aufgefasst werden kann, da kleine Mengen Harnstoff auch normal vorkommen.

Die Untersuchung auf Harnstoff geschah durch Ausziehen mit Alkohol, Aufnahme in Wasser, Fällen mit Bleiessig, Entbleien des Filtrates, Verdampfen, Aufnahme mit absolutem Alkohol u. s. w.

Schliesslich wurde die auf wenige Tropfen reducirte wässrige Lösung mit Salpetersäure versetzt.

Es ergab sich darnach naturgemäss die Aufgabe, festzustellen: ob der Harnstoff dem Thiere einverleibt, wieder unverändert ausgeschieden werde?

Die zu diesem Zwecke unternommenen Versuche führten zu dem überraschenden Resultat, dass der Harnstoff nur zum kleinsten Theil wiedererscheint. Auch hier sind wiederum Controlversuche mit Zusatz von Harnstoff zu Hühnerexcrementen angestellt worden, welche zeigen, dass die angewandte Methode den grössten Theil des Harnstoffs wiederfinden lässt, dagegen wurden von fast 4 Gr. im Laufe von 3 Tagen eingeführtem Harnstoff nur etwa 0.25 Gr. wiedererhalten.

Was aus dem Harnstoff im Körper wird, muss vorläufig noch dahingestellt bleiben.

Bestätigen sich jedoch die neuesten Angaben Knieriem's<sup>1)</sup>, nach welchen bei Hühnern die Amidosäuren (Glycocoll, Leucin) in Harnsäure übergehen, so wäre es nicht undenkbar, dass auch der Harnstoff im Organismus der Vögel zu Harnsäure ergäuzt wird.

Eine weitere Verfolgung dieser gewiss sehr interessanten Frage wird von meiner Seite nicht beabsichtigt, da, wie ich durch gütige Mittheilung des Hrn. Prof. E. Salkowski erfahre, ganz unabhängig von den vorliegenden Untersuchungen das Verschwinden eingegebenen Harnstoffs bei Hühnern ja auch schon eine Zunahme der Harnsäure im Laboratorium des Hrn. Prof. M. Jaffé in Königsberg festgestellt wurde und dort weitere Untersuchungen über dieses Thema im Gange sind. Die allerdings nur geringe Zunahme der Harnsäure an den

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Biol. 13, 1. Heft.



Taurin-Tagen legt die Möglichkeit nahe, dass die kohlenstoff- und stickstoffhaltige Gruppe des zersetzten Taurins in Harnsäure übergegangen ist.

Berlin, Chem. Laborat. d. patholog. Institutes.

**372. L. Barth und H. Weidel: Ueber die Einwirkung der Salzsäure auf das Resorcin.**

(Der kaiserl. Akademie d. Wissensch. in Wien vorgelegt am 5. Juli 1877.)

(Eingegangen am 30. Juli.)

In einer Arbeit „über einige Derivate der Dioxybenzoesäure“, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit Senhofer <sup>1)</sup> ausgeführt hat, wurde der Entstehung eines grün dichroïstischen, harzartigen Körpers bei der Einwirkung von Wasserstoffsäuren auf Resorcin unter erhöhtem Drucke Erwähnung gethan.

Später gab E. Kopp <sup>2)</sup> eine Reaction des Resorcins an, die auf der Bildung eines dichroïstischen Körpers durch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf dasselbe beruht.

Weiter erwähnt Böttinger <sup>3)</sup> einen rothbraunen Körper, den er bei der Behandlung von Resorcin mit Kohlensäure und Natrium erhielt und welcher in alkalischer Lösung grüne Fluorescenz zeigt.

Auf die Mittheilung Böttingers hat der Eine von uns in einer Notiz <sup>4)</sup> über eine noch nicht abgeschlossene Untersuchung dieses dichroïstischen Körpers berichtet.

Schliesslich hat Annaheim <sup>5)</sup> bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Resorcin (1:2) in der Absicht ein Diresorcinsulfon darzustellen, ebenfalls einen den beschriebenen Eigenschaften nach mit unsern Reactionsprodukte identischen Körper erhalten <sup>6)</sup>.

Wir schicken voraus, dass die Produkte, wie sie durch Einwirkung von Natrium, Schwefelsäure, Salzsäure etc. auf das Resorcin entstehen im Wesentlichen gleichartig sind. Dies haben wir für die mittelst der genannten Substanzen gewonnenen Körper zweifellos festgestellt, bevor uns noch die Notiz von Annaheim bekannt war. Für unsere Untersuchung aber stellten wir die zu beschreibenden Verbindungen stets aus Resorcin mit Salzsäure unter erhöhtem Drucke in der Weise, wie es der Eine von uns in der ersten Notiz erwähnt hat, dar.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 164, 122. (Anmerkung.)

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 447.

<sup>3)</sup> Ebend. IX, 182.

<sup>4)</sup> Ebend. IX, 808.

<sup>5)</sup> Ebend. X, 975.

<sup>6)</sup> Wahrscheinlich bildet sich derselbe Körper auch neben dem von Baeyer vermutheten Succinoin des Resorcins, bei der Einwirkung von Succinylchlorid auf Resorcin (Malin Ann. d. Chem. u. Pharm. 188, 79).

Erhitzt man circa 20 Gr. Resorcin mit 25 Cc. concentrirter, rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 180° C.<sup>1)</sup> durch einige Stunden, so findet man nach dem Oeffnen desselben, bei welchem massenhaft salzsaures Gas entweicht, statt Resorcin eine zusammengeschmolzene, harzartige Masse, welche einen schön metallisch grünen Reflex zeigt. Die darüberstehende saure Flüssigkeit (A) ist gelbroth gefärbt. Man giesst diese von dem Harzkuchen ab, wäscht denselben einige Male mit Wasser, welches man mit A vereinigt.

Das harzige Produkt besteht vornehmlich aus zwei Körpern, zu deren Trennung und Reinigung wir auf folgende Art verfahren.

Das lufttrockene Harz wurde fein gepulvert und in 96 procentigem Alkohol gelöst<sup>2)</sup>. Die Lösung erfolgt langsam, ein Theil desselben blieb trotz wiederholter Behandlung mit Alkohol ungelöst, obwohl sich derselbe stets noch färbte, offenbar weil die compacte Beschaffenheit des Harzes eine leichte Lösung erschwert. Löst man es aber in Ammoniak auf und fällt mit einer Säure, so wird es nach dem Auswaschen ziemlich leicht durch Alkohol aufgenommen.

Die vereinigten weingeistigen Auszüge wurden mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung gefällt. Es entsteht hierdurch ein voluminöser schleimiger Niederschlag (B), der in der Flüssigkeit braunroth gefärbt erscheint. Nach erfolgtem Abfiltriren, Auswaschen mit Alkohol, Absaugen mittelst der Bunsen'schen Pumpe und Trocknen, stellt er ein violettrothes Pulver dar.

Das Filtrat vom Niederschlage B wird zur Wiedergewinnung des Alkohols abdestillirt und hierauf mit Wasser gefällt, dadurch entsteht ein licht braunrother, flockiger Niederschlag, der sich leicht filtriren und auswaschen lässt. Er besteht zum Theile noch aus dem Bleisalz B, welches offenbar durch die freigewordene Essigsäure in Lösung gehalten war und aus dem Bleisalz C eines zweiten Körpers.

Das wässrige Filtrat enthält ausser Essigsäure und Alkohol nur geringe Mengen organischer Substanz, welche durch Bleiessig fällbar sind. Der dadurch erzeugte Niederschlag enthält, wie sich durch eine Untersuchung ergab, nur Körper, die sich auch in A vorfinden, deshalb wurde auch das entbleite Filtrat mit A vereint.

Der durch Fällung mit Wasser erhaltene Niederschlag wurde nach dem Trocknen mit Weingeist erwärmt, wodurch C in Lösung ging, B aber ungelöst zurückblieb.

Die vereinigten mit B bezeichneten Bleisalze wurden in Eisessig gelöst und mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag von Chlorblei ab-

<sup>1)</sup> Theilweise findet die Bildung der zu beschreibenden Körper auch schon bei 100° statt.

<sup>2)</sup> Wir haben dieses Lösungsmittel nach mehrfachen Versuchen als das vortheilhafteste erkannt, obwohl sich das Harz in Ammoniak und, wenn auch etwas schwieriger in Eisessig auflöst.

filtrirt. Das Filtrat, welches die ganze Menge des Körpers gelöst enthält, wurde nach dem Abdestilliren der Säure mit Wasser versetzt, wodurch die Ausscheidung des Harzes in Form blauer Flocken erfolgt. Die geringen Spuren von Chlorblei, die allenfalls nach dem Auswaschen in der Substanz zurückbleiben, werden durch nochmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser entfernt.

Mit demselben Erfolge kann man aber auch das Bleisalz in Alkohol suspendiren und durch einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff zerlegen.

Nach dem Abfiltriren des Schwefelbleis wird der Alkohol bis auf einen kleinen Theil verdunstet und hierauf Wasser zugesetzt; der dadurch entstehende, gewaschene und getrocknete Niederschlag wird dann nochmals in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure gefällt. Nach dem Auswaschen und Trocknen stellt er ein feurig braunrothes, amorphes Pulver dar, welches beim Drücken einen grünen Metallglanz annimmt, in kaltem oder heissem Wasser fast gar nicht, in Aether und kaltem Alkohol sehr schwierig, in heissem Alkohol aber, sowie in Eisessig ziemlich leicht löslich ist.

Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe in der Kälte auf, beim Verdünnen fällt es aber wieder unverändert heraus. Wässrige Alkalien lösen die Substanz mit tief dunkelrother Farbe, die Lösungen zeigen, namentlich beim Verdünnen, eine prachtvolle, grüne Fluorescenz. Am Platinblech erhitzt, schmilzt der Körper, bläht sich auf und verbrennt unter Rücklassung einer porösen Kohle. Die Substanz ist chlorfrei und gab nach dem Trocknen bei 130° der Analyse unterworfen folgende Zahlen:

C	71.27	71.20	71.14
H	4.85	4.91	5.07.

Daraus berechnet sich die Formel  $C_{12}H_{10}O_3$ .

	Berechnet.	Gefunden im Mittel.
C	71.33	71.20
H	4.95	4.94.

#### Einwirkung von Acetylchlorid.

Acetylchlorid wirkt auf die Verbindung schon in der Kälte ein. Die Reaction vollendet sich leicht im zugeschmolzenen Rohre bei 100°. Nach dem Oeffnen desselben entweichen grosse Massen von Salzsäure. Der Inhalt der Röhre lässt, nach dem Verjagen des überschüssigen Chlorids, mit Wasser vermischt, einen flockigen, dunkelbraunrothen Niederschlag fallen, den man zu seiner Reinigung in wenig Weingeist auflöst, filtrirt und neuerdings durch Wasser abscheidet.

Das acetylrte Produkt löst sich in Alkalien in der Kälte mit rothvioletter Farbe auf, Säuren fällen dasselbe aus solchen Lösungen

unverändert aus. Beim Kochen der alkalischen Lösung tritt Rückbildung des ursprünglichen Körpers ein.

Der Analyse unterworfen gab die bei 115° getrocknete Substanz Zahlen, welche auf ein Diacetylprodukt stimmen:

	Gefunden.		$C_{12}H_8(C_2H_3O)_2O_3$ .
C	67.02	67.15	67.13
H	4.98	4.99	4.90.

#### Einwirkung von Kali.

Es gelang nicht, die nach der beschriebenen Methode gewonnene Substanz durch Erhitzen mit wässrigem oder alkoholischem Kali, selbst im zugeschmolzenen Rohre zu verändern. Schmilzt man hingegen mit Kalihydrat, so geht die anfangs blutrothe Farbe in eine gelblichbraune über. Aether entzieht der angesäuerten Schmelze einen Körper, der nach passender Reinigung unzweifelhaft als Resorcin erkannt wurde. Sämmtliche Reactionen, Schmelzpunkt und Analyse bezeugen die Identität.

	Gefunden.		$C_6H_6O_2$ .
C	65.38		65.45
H	5.50		5.45.

Aber auch die Einwirkung von schmelzendem Kali liefert nicht die berechnete Menge von Resorcin, da sich stets beim Ansäuern amorphe, braune Flocken ausscheiden und auch Spuren eines durch Blei fällbaren Körpers gebildet werden.

#### Einwirkung von Brom.

Tropft man zu einer kalten Lösung der ursprünglichen Verbindung in Eisessig, Brom so lange hinzu bis dasselbe im Ueberschusse vorhanden ist und giesst das gebildete Reactionsprodukt in Wasser, so entsteht ein hellrother, flockiger Niederschlag, den man nach dem Abfiltriren in Alkohol auflöst und wieder mit Wasser fällt. Nach dem Waschen und Trocknen stellt das Bromprodukt ein rothbraunes Pulver dar, welches in Alkohol und Alkalien löslich ist. Die alkalischen Lösungen zeigen keine Fluorescenz.

Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz wies einen Ersatz von  $H_4$  durch  $Br_4$  aus

	Gefunden.		$C_{12}H_6Br_4O_3$ .
Br	61.58	61.39	61.78.

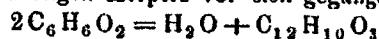
#### Destillation über Zinkstaub.

Erhitzt man den Körper in der gewöhnlichen Weise mit Zinkstaub, so erhält man geringe Mengen eines Destillates, in welchem sich Spuren von Benzol und Diphenyl nachweisen lassen, während zugleich auch unbedeutende Quantitäten eines eigenthümlich riechen-

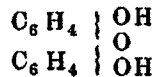
den Produkts gebildet werden. Die Hauptmenge des Körpers wird verkohlt.

Zum Vergleiche haben wir auch Resorcin über Zinkstaub destillirt und ebenfalls nur verhältnissmässig geringe Mengen eines Oeles erhalten, welches, so weit vorläufige Versuche zu entscheiden vermögen, mit dem genannten identisch ist.<sup>1)</sup>

Die einfachste Gleichung, nach welcher die Bildung dieses dichroistischen, harzartigen Körpers vor sich gegangen sein kann, ist:



und derselbe würde demgemäss als ein Resorcinäther



zu betrachten sein.

Dieser Formel, so scheint es, widersprechen die physikalischen Eigenschaften des Körpers, vor Allem seine Farbe und sein amorpher Zustand. Trotzdem aber wird sich kaum eine andere Deutung derselben geben lassen, wenn man die Entstehungsweise, seine Analyse und die der entsprechenden Derivate, sowie die Ueberführbarkeit durch schmelzendes Kali in Resorcin berücksichtigt.

Erwägt man ferner den Umstand, dass der von dem Einen von uns im Vereine mit Senhofer<sup>2)</sup> schon im Jahre 1872 direct aus Resorcin dargestellte Resorcinäthyläther sich weder durch Erhitzen mit Kalilauge, noch mittelst Jodwasserstoff in Resorcin zurückverwandeln lässt, sondern hierbei auch dasselbe dichroistische Harz liefert, so scheint die Annahme wohl gerechtfertigt, dass hier keine Kohlenstoffbindung zwischen zwei Benzolmolekülen stattgefunden hat.

Eine den Eigenschaften nach möglicherweise entstandene chinonartige Verbindung erscheint aber den Analysen der freien Substanz sowohl, als auch der des Acetylproductes zu Folge, ausgeschlossen zu sein.

Das Bromproduct haben wir deshalb dargestellt, weil es ähnliche, färbende Eigenschaften besitzen konnte, wie das Eosin von Baeyer, das allerdings noch durch einen Phtalsäurerest mittelst Kohlenstoffbindung die beiden Resorcingruppen vereinigt enthält, aber doch auch als gebromtes Anhydrid des Resorcins anzusprechen ist.

Unser Körper färbt nun zwar ebenfalls sowohl in Eisessig als in verdünnter Sodalauge gelöst, pflanzliche und thierische Faser roth, aber die Farben sind matt und nicht rein, sondern zeigen einen Stich in's Bräunliche oder Graue.

<sup>1)</sup> Die Produkte der Destillation des Resorcins über Zinkstaub sollen, wenn sie in genügender Menge zu erhalten sind, demnächst den Gegenstand einer besonderen Untersuchung bilden. B.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. 164, 122.

Es scheint daher die Fluorescenz durch die anhydridartige Beschaffenheit, das Vermögen schöne Farben hervorzubringen, aber vornehmlich durch die Aufnahme des Phtalsäurerestes bedingt zu sein.

Die Lösung des Bleisalzes *C* kann nach denselben Methoden wie wir sie oben bei *B* beschrieben haben, zerlegt und gereinigt werden. Die so dargestellte Substanz stellt nach dem Trocknen ein ziegelrothes amorphes Pulver dar, welches in Aether, Alkohol und Eisessig sehr leicht und auch in kaltem wie heissem Wasser etwas löslich ist.

Wässrige Alkalien bringen es mit braungelber Farbe in Lösung, dieselbe zeigt bei nicht allzu grosser Verdünnung eine veilchenblaue Fluorescenz<sup>1)</sup>. Säuren fällen aus solchen Lösungen die Substanz wieder unverändert aus.

Am Platinblech erhitzt, schmilzt das Pulver und verbrennt endlich unter Rücklassung einer glänzenden Kohle. Die bei 130° getrocknete Verbindung gab bei der Analyse folgende Zahlen:

C	74.74	74.78	74.70
H	4.66	4.81	4.79.

Daraus berechnet sich die Formel  $C_{24}H_{18}O_5$ .

	Berechnet.	Gefunden im Mittel.
C	74.61	74.74
H	4.66	4.75.

#### Einwirkung von Acetylchlorid.

Erhitzt man das Harz im zugeschmolzenen Rohr mit Acetylchlorid auf 100° durch einige Stunden, so entweicht beim Oeffnen desselben viel salzsaures Gas und man erhält nach dem Verdunsten des Säurechlorids und Behandlung des Rückstandes mit Wasser eine Ausscheidung brauner, harziger Flocken, die man zu ihrer Reinigung in Weingeist löst und durch Wasser wieder fällt.

Das Acetylprodukt stellt nach dem Waschen und Trocknen ein beim Reiben sehr elektrisch werdendes, zimmtbraunes Pulver dar, welches in Alkalien kaum, in Alkohol u. s. w. sehr leicht löslich ist.

Die Verbrennungen dieser bei 110° getrockneten Substanz ergaben folgende Werthe:

C	71.40	71.44
H	4.78	4.81.

Diese stimmen mit den für ein Diacetylprodukt verlangten vollkommen überein:

	$C_{24}H_{16}(C_2H_3O)_2O_5$ .	Gef. im Mittel.
C	71.49	71.42
H	4.68	4.79.

<sup>1)</sup> Wir müssen bemerken, dass die blaue Fluorescenz auch dann, wenn nur Spuren des grün fluorescirenden Körpers vorhanden sind, nicht wahrzunehmen ist.

## Einwirkung von Kali.

Auch dieses Harz lässt sich nicht durch kochende wässrige Alkalien in Resorcin zurückverwandeln.

Schmilzt man aber dasselbe mit Kali, so kann man leicht aus der Schmelze in bekannter Weise Resorcin gewinnen.

Dasselbe wurde wieder durch den Schmelzpunkt, durch seine Reactionen und durch die Analyse verificirt.

	Gefunden.	$C_6H_6O_2$ .
C	65.41	65.45
H	5.60	5.45.

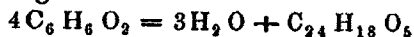
## Einwirkung von Brom.

Behandelt man die Lösung des Körpers in Eisessig mit Brom in derselben Weise, wie es bei dem Vorigen angegeben wurde, so erhält man nach Reinigung des Rohproduktes, die wir ebenfalls wie beim früher beschriebenen Bromderivate ausgeführt haben, ein lichtrothes Pulver, welches sich nur schwierig in Alkalien, leicht aber in Alkohol und Eisessig auflöst.

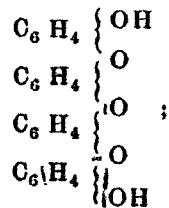
Die bei 105° getrocknete Substanz lieferte Zahlen, die eine Vertretung von  $H_6$  durch  $Br_2$  erwiesen.

	Gefunden.	$C_{24}H_{12}Br_6O_5$ .
Br	55.76	55.81.

Das beschriebene, blau dichroistische Harz bildet sich demgemäss nach der Gleichung



und kann daher wohl auch als ein ätherartiges Derivat des Resorcins betrachtet werden, dem folgende Formel zuzuschreiben wäre:



für dieselbe spricht wieder die Bildungsweise, das Acetylprodukt und die Umwandlung in Resorcin durch schmelzendes Kali.

Der Versuch, diesen Körper mit Zinkstaub zu destilliren, lieferte eine geringe Menge eines Oeles, welches dieselben äusseren Eigenschaften besass, wie jenes, welches wir aus dem grün dichroistischen Harze erhalten hatten.

Wir haben uns vergeblich bemüht, die beiden hauptsächlichsten, durch die Einwirkung von Salzsäure auf das Resorcin entstehenden Reaktionsprodukte krystallisirt zu erhalten, ebenso wenig vermochten

wir aus diesen (abgesehen vom Resorcin) krystallisierende Derivate zu erhalten.

Natriumamalgam entfärbt nach Tage langer Einwirkung die alkalische Lösung der beiden Harze, allein es gelingt nicht, das gebildete Reductionsprodukt rein zu erhalten, da dasselbe selbst beim Absättigen in einer Wasserstoffatmosphäre sofort wieder in die ursprünglichen Körper zurückverwandelt wurde.

Phosphorchlorür wirkt selbst bei anhaltendem Kochen auf die beiden Körper nicht ein, Phosphorchlorid hingegen verkohlt sie schon beim gelinden Erwärmen.

Salpetersäure greift die Substanzen sehr heftig an. Zunächst entstehen amorphe, durch Wasser fällbare nitrierte Produkte, welche indess zu einer Untersuchung wenig einladend sind.

Kocht man dagegen eines derselben mehrere Stunden, so lange, bis Wasser keine Trübung mehr hervorruft, so scheidet sich beim Abdampfen der Salpetersäure ein krystallinisches Pulver aus, das von der Lauge getrennt, aus Alkohol umkrystallisirt in kleinen, feinen Nadelchen von schwach gelblicher Farbe erschien.

Zur vollständigen Reinigung wurde die erhaltene Substanz nochmals aus Wasser umkrystallisirt, in welchem sie sehr schwer aber vollständig löslich ist und daraus in feinen, weissen, ziemlich langen Nadeln sich abscheidet.

Die Substanz schmilzt über  $300^{\circ}$ , lässt sich unzersetzt sublimiren und zeigt alle Eigenschaften der Isophtalsäure.

Die Analyse ergab:

	Gefunden.	$C_8 H_6 O_4$ .
C	57.61	57.83
H	3.88	3.61.

Die Ausbeute an Isophtalsäure betrug aus 10 Gr. eines der Resorcinäther etwa 0.5 Gr. reiner Säure.

Die salpetersaure Mutterlauge wurde zur Trockene gebracht, hierauf in Wasser gelöst, von einigen ausgeschiedenen harzigen Flocken getrennt und mit Aether geschüttelt.

Nach dem Verdunsten desselben konnten wir durch nochmaliges Auflösen in Wasser wieder eine Spur Isophtalsäure gewinnen. Das Filtrat von dieser gab nach dem Einengen eine kleine Menge einer krystallinischen Substanz, die sich (besonders durch die empfindliche Cyankaliumreaction) als Pikrinsäure erwies.

Ob derselben auch Styphninsäure beigemischt war, konnte bei der Schwierigkeit, diese Körper zu trennen, nicht ermittelt werden.

Die grösste Menge des angewandten Resorcinäthers wurde bei dieser Behandlungsweise total zerstört, selbst Oxalsäure liess sich kaum qualitativ nachweisen.



Die beschriebene Zersetzung ist daher keine für die Constitution der Resorcinäther beweisende Reaction, zumal, wie schon erwähnt, hierbei krystallisirende Produkte in sehr untergeordneter Menge entstehen.

Die auffallende Bildung der Isophtalsäure lässt sich am ehesten mit der Entstehung von Benzoësäure und Phtalsäure bei der Oxydation des Benzols durch Braunstein und Schwefelsäure nach Carius<sup>1)</sup> oder der Bildung von Oxybenzoësäure und Salicylsäure aus Phenol durch schmelzendes Aetzkali, welche der Eine<sup>2)</sup> von uns beobachtet hat, vergleichen.

Die Lösung A enthält noch etwas Resorcin, welches durch die Salzsäure nicht verändert wurde, geringe Mengen der harzigen Körper und ausserdem Spuren einer krystallisirten, wie es scheint, farblosen Substanz, die aber der Hartnäckigkeit wegen, mit welcher ihr die beschriebenen dichroistischen Harze anhängen, nicht rein dargestellt werden konnte, obzwar wir grosse Quantitäten Resorcin verarbeitet haben.

Die Ausbeute an den beiden ätherartigen Resorcinderivaten ist eine sehr beträchtliche und erreicht circa 85 pCt. vom angewandten Resorcin.

Das Mengenverhältniss beider Aether ist verschieden und wie es scheint von Temperaturschwankungen und von der Einwirkungsdauer abhängig. Eine Ueberführung des grün fluorescirenden Körpers in den mit blauer Fluorescenz gelang nicht.

Schliesslich bemerken wir noch, dass man in der Bildung des ersten Aethers eine Reaction zum Nachweis des Resorcins besitzt, die sich, was ihre Empfindlichkeit betrifft, der Baeyer'schen an die Seite stellen kann.

Man beobachtet die grüne Fluorescenz noch sehr deutlich, wenn man  $\frac{1}{4}$  Mgr. Resorcin in einem kleinen Röhrchen mit einem Tropfen Salzsäure einschliesst, dasselbe im Luftbad durch einige Minuten auf 160—180° erhitzt und nach dem Oeffnen ein paar Tropfen Ammoniak einbringt.

Weder die Anwesenheit von Brenzcatechin noch die anderer, schmieriger, das Resorcin häufig verunreinigender Produkte beeinträchtigen das Zutreffen der Reaction.

Ein Gemenge von 1 Mgr. Resorcin und 3 Mgr. Brenzcatechin in obiger Weise behandelt, zeigt die grüne Fluorescenz noch ausnehmend deutlich.

Wien, im Juni 1877.

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. 147. 50.

2) Annal. d. Chem. u. Pharm. 156. 98.

### 373. W. Thörner und Th. Zincke: Untersuchungen über Pinakone und Pinakoline.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 6. August.)

Die nachfolgenden Untersuchungen sollen wesentlich festzustellen versuchen, welche Alkohole als Pinakone aufgefasst werden können, welche also bei Einwirkung wasserentziehender Reagentien Pinakoline (Ketone oder Aldehyde) zu bilden im Stande sind; sie sollen ferner die Pinakolinbildung selbst einer näheren Prüfung unterziehen, da die von uns einerseits bei den Hydrobenzoinen<sup>1)</sup>, andererseits bei dem *p*-Tolylphenylketon<sup>2)</sup> gemachten Beobachtungen zeigen, dass trotz der zahlreichen Versuche über Pinakone und Pinakoline von allgemeinen Regeln noch keine Rede sein kann.

Wir haben unsere Versuche zunächst mit dem Benzpinakon von Linnemann, sowie mit dem Tolyphenylpinakon begonnen und werden Versuche über andere Pinakone folgen lassen.

#### Benzpinakon $C_{26}H_{22}O_2$ .

Das zu unseren Versuchen dienende Benzpinakon haben wir aus dem Benzophenon nach der Methode von Linnemann<sup>3)</sup> dargestellt; die Ausbeute ist eine gute, man erhält etwa 60 pCt. des angewandten Ketons, während gleichzeitig kleine Mengen von Diphenylmethan und wahrscheinlich auch von Benzhydrol entstehen. Den von Linnemann angegebenen Eigenschaften haben wir im Allgemeinen wenig hinzuzufügen; wir erhielten das Pinakon nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in kleinen glänzenden, gut ausgebildeten Prismen, welche genügend gereinigt, bei 185—186° schmolzen, doch findet vor dem Schmelzen stets ein geringes Zusammensintern statt (Linnemann giebt den Schmelzpunkt zu 170—180° an).

Das geschmolzene Benzpinakon wird nach Linnemann's Beobachtungen beim Erkalten nicht wieder fest, sondern bleibt flüssig, ein Verhalten, welches Linnemann dahin erklärt, dass das Benzpinakon beim Schmelzen oder Destilliren in eine flüssige, physikalisch isomere Modification — in flüssiges Isobenzpinakon — übergeht, welches bei 297.5° kocht; bei längerem Aufbewahren soll letzteres sich in festes bei 31° schmelzendes Isobenzpinakon umwandeln, dieses aber schon durch Druck in den flüssigen Zustand übergehen.

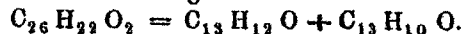
Auch unser Pinakon wurde nach dem Schmelzen nicht wieder fest, auch dann nicht, als etwas feste Substanz zugesetzt wurde, doch

<sup>1)</sup> A. Breuer und Th. Zincke, diese Berichte X, 1769.

<sup>2)</sup> W. Thörner ebendas. X, 1789.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 183, 26.

konnten wir dem Gedanken an eine hier stattfindende physikalische Isomerie nicht Raum geben, da nach allen Beobachtungen die Siedepunkte physikalisch isomerer Körper kaum Abweichungen zeigen und da eine Verbindung, welcher die Formel  $C_{26}H_{22}O_2$  zukommt, unmöglich bei  $297.5^\circ$  sieden konnte. In der That müssen die in Rede stehenden Erscheinungen in ganz anderer Weise erklärt werden; das Benzpinakon geht nicht beim Schmelzen oder Destilliren in eine physikalisch isomere Modification über, sondern es zersetzt sich, es spaltet sich in Benzophenon und Benzhydrol, gemäss der Gleichung:



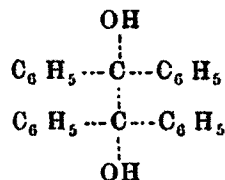
Diese Spaltung ist eine vollständige; sie geht schon bei der Schmelztemperatur des Pinakons zu Ende und aus der erkalteten Flüssigkeit können ohne Schwierigkeit die beiden Componenten in reinem Zustande abgeschieden werden. Lässt man die geschmolzene Masse stehen, so krystallisirt nach einiger Zeit das Benzhydrol heraus und kann durch Umkrystallisiren rein erhalten werden, doch muss dasselbe vorher durch Abtropfen und Abpressen von dem anhängenden Oel befreit werden. Letzteres scheidet dann bei weiterem Stehen kleine gut ausgebildete Krystalle von Benzophenon ab, deren charakteristische Form sich sehr gut unter dem Mikroskop erkennen lässt und die nach dem Abpressen ebenfalls leicht umkrystallisirt werden können.

Oft lässt das freiwillige Krystallisiren sehr lange auf sich warten, namentlich dann, wenn man das Benzpinakon gekocht oder destillirt hat; unter diesen Umständen ist es zweckmässig, die Krystallisation durch Berühren mit reinem Benzhydrol und Benzophenon einzuleiten; man scheidet zweckmässig erst das Benzhydrol und dann aus dem abgossenen oder abgepressten Oel das Benzophenon ab.

Nach diesen Beobachtungen kann natürlich auch von einem festen Isobenzpinakon nicht mehr die Rede sein; die von Linnemann erhaltene bei  $31^\circ$  schmelzende Substanz wird ein Gemenge von Benzhydrol mit Benzophenon gewesen sein, wenn nicht etwa hier die zweite labile Modification des Benzhydrols, entsprechend der bei  $26^\circ$  schmelzenden Modification des Benzophenons, vorgelegen hat. Unsere Versuche haben darüber keinen Aufschluss gegeben, alle niedrig schmelzenden Krystalle ( $26-28^\circ$ ,  $28-30^\circ$  u. s. w.), welche wir beim Stehenlassen des geschmolzenen Pinakons erhielten, ergaben bei der Untersuchung noch Gehalt an Benzophenon, verhielten sich im Uebrigen aber wie Linnemann's Isobenzpinakon.

Dieselbe Spaltung erleidet das Benzpinakon auch beim Kochen mit alkoholischem Kali, und der von Linnemann beobachtete Uebergang desselben in Benzhydrol beim Behandeln der weingeistigen Lösung mit Natriumamalgam wird daher wahrscheinlich erst nach vorhergegangener Spaltung erfolgen.

In dem Benzpinakon werden wie im gewöhnlichen Pinakon 2OH-Gruppen angenommen; es wird als Tetraphenylglycol aufgefasst



Das Vorhandensein dieser beiden OH lässt sich jedoch durch Bildung zusammengesetzter Aether nicht nachweisen; alle Reagentien, welche zu diesem Zwecke angewandt wurden, führten Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  und Pinakolinbildung herbei. Es ist uns jedoch nicht gelungen, die schematisch vor auszusehenden beiden Pinakoline zu erhalten; alle unsere Versuche, wie sie auch variiert wurden, haben mit Sicherheit nur ein einziges Pinakolin ergeben.

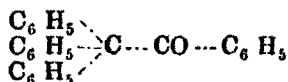
Dieses schon von Linnemann beobachtete Pinakolin  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}$  bildet sich, wenn das Pinakon mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid erwärmt wird; es entsteht beim Erhitzen desselben mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf  $170-180^\circ$ , beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf  $200^\circ$ , ferner beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1:2) auf  $180-200^\circ$ , doch wurde hier ein Theil des Pinakons in Benzophenon und Benzhydrol gespalten; bei der Siedhitze äusserte die verdünnte Schwefelsäure dagegen keine Wirkung. Auch organische Säuren wie Eisessig wirken bei  $180-200^\circ$  wasserentziehend ein; ebenso  $\text{PCl}_5$ ; in letzterem Falle scheint nicht einmal ein chlorhaltiges Zwischenprodukt zu entstehen. Essigsäureanhydrid führt dagegen keine Abspaltung von Wasser herbei; bei  $180-200^\circ$  tritt Zersetzung des Pinakons in Benzophenon und Benzhydrol ein<sup>1)</sup>. In kaltem Alkohol ist das Benzpinakolin sehr schwer löslich, etwas leichter in heissem; beim Erkalten heisser alkoholischer Lösungen krystallisiert es in feinen glänzenden, oft warzenförmig oder sternförmig gruppirten Nadelchen, die unter dem Mikroskop hantelförmig erscheinen und bei  $178-179^\circ$  zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, die beim Erkalten amorph erstarrt. In Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist das Benzpinakolin leicht löslich, weniger leicht in Aether, kaum in Ligroin.

Wahrscheinlich entspricht dieses Pinakolin dem  $\beta$ -Tolylphenylpinakolin Thörners<sup>2)</sup>; es wird nicht das einfache ätherartige Anhydrid

<sup>1)</sup> In sehr kleiner Menge haben wir einmal hierbei über  $200^\circ$  schmelzende Krystalle erhalten, deren Natur uns aber unklar geblieben ist.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1788.

sondern das durch Wanderung einer Gruppe entstandene Pinakolin sein und durch die Formel



ausgedrückt werden müssen. Weitere Versuche sollen hierüber entscheiden.

#### Tolylphenylpinakon $\text{C}_{28} \text{H}_{26} \text{O}_2$ .

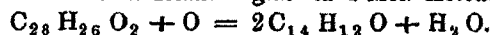
Zur Darstellung dieser bis jetzt unbekanntem Verbindung haben wir uns ebenfalls der Linnemann'schen Methode bedient. Das Pinakon  $\text{C}_{28} \text{H}_{26} \text{O}_2$  ist in kaltem Alkohol schwer, leichter in heissem löslich; aus den Lösungen scheidet es sich, ähnlich wie das Benzpinakon, häufig erst nach starkem Concentriren aus. Es ist in Bezug auf Form weniger gut charakterisirt, wie das entsprechende Phenyl-derivat; man erhält aus der alkoholischen Lösung kleine undeutlich ausgebildete mikroskopische Nadelchen, die zu Warzen vereinigt sind und bei 164—165° schmelzen. In Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich, weniger in Aether, kaum in Ligroin.

Beim Erhitzen zeigt das Tolylphenylpinakon dieselben Erscheinungen wie das Benzpinakon; im Moment des Schmelzens zersetzt es sich in Tolylphenylketon und in das diesem Keton entsprechende Hydrol



Dieselbe Zersetzung geht vor sich, wenn das Pinakon einige Zeit mit alkoholischem Kali gekocht wird. Aus den Zersetzungsprodukten haben wir jedoch in reinem Zustande nur das Keton abscheiden können, das Hydrol ist bis jetzt in flüssigem Zustand, verunreinigt mit kleinen Mengen des Ketons, erhalten worden <sup>1)</sup>.

Bei der Oxydation mit Chromsäure spaltet sich das Pinakon unter Aufnahme von Sauerstoff ziemlich glatt in 2 Mol. Keton.



In Bezug auf Aetherbildung gleicht das Tolylphenylpinakon vollkommen dem Benzpinakon; wie bei dem letzteren so führen auch hier alle zur Aetherbildung geeignete Reagentien Abspaltung von Wasser und Bildung von Pinakolin herbei. Wir haben diese Reactionen eingehender untersucht, da wir die Bildung zweier Pinakoline

<sup>1)</sup> Versuche, aus diesem flüssigen von Keton möglichst befreiten Produkten krystallisirbare Verbindungen des vorhandenen Hydrols darzustellen, sind ohne Erfolg geblieben. Ebenso wenig ist es uns gelungen, durch Einwirkung von Natriumamalgam aus dem Keton das zur Vergleichung nöthige Hydrol herzustellen. Dagegen scheint starkes Erhitzen mit alkoholischem Kali diese Verbindung zu liefern, worüber wir später berichten werden.

bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Tolyphenylketon nur durch vorherige Bildung des Pinakons erklären zu können glauben. Bei einzelnen Reactionen haben wir denn auch in der That das Auftreten von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinakolin beobachtet, meistens wurde jedoch nur die stabilere  $\beta$ -Modification erhalten.

Acetylchlorid und Benzoylchlorid führen das Tolyphenylpinakon sehr leicht in  $\beta$ -Pinakolin (Schmelzp. 136—137°) über; ganz in derselben Weise wirken conc. Essigsäure und conc. Salzsäure bei 180—200°, auch alkoholische Chlorzinklösung äussert bei dieser Temperatur denselben Effect, während beim einfachen Kochen mit dieser Lösung kaum Wirkung zu beobachten ist; wendet man an Stelle von  $Zn\ Cl_2$ ,  $H\ Cl$  und  $Zn$  an, so tritt Einwirkung ein, man erhält indessen kein reines  $\beta$ -Pinakolin, sondern dem Anschein nach ein Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinakolin neben unverändertem Pinakon. Verdünnte Schwefelsäure führt ebenfalls bei 150—160° die Bildung beider Modificationen herbei, doch spaltet sich stets der grösste Theil des Pinakons in Hydrol und Keton. Am leichtesten tritt die Bildung der  $\alpha$ -Modification ein, wenn eine alkoholische Lösung des Pinakons mit etwas  $H\ Cl$  versetzt bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt. Das  $\alpha$ -Pinakolin scheidet sich allmählig ab und ist frei von der  $\beta$ -Modification. Aehnlich, wenn auch weniger rasch, wirkt eine alkoholische Lösung von Chlorzink. In ganz anderer Weise wirken Essigsäure und Benzoësäureanhydrid. Hier tritt bei 170—180° die mehrfach erwähnte Spaltung des Pinakons ein, während sich Pinakolin nicht nachweisen liess.

Im Ganzen haben bis jetzt unsere Versuche kein so günstiges Resultat ergeben, wie wir erwartet hatten, doch lassen die bei dem zweiten Pinakon gemachten Beobachtungen die Annahme zu, dass bei directen Pinakolinbildungen aus Ketonen als intermediäre Produkte Pinakone auftreten. Ob dieses aber immer der Fall ist, kann aus unseren Versuchen noch nicht geschlossen werden, da die Pinakoline möglicherweise auch direct aus Keton und Hydrol durch Wasserentziehung gebildet werden können. Mit Versuchen nach dieser Richtung hin sind wir augenblicklich noch beschäftigt.

#### 374. W. Thörner und Th. Zincke: Ueberführung von o-Benzyltoluolderivaten in Anthracenderivate.

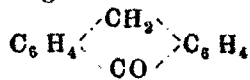
(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 6. August.)

Die von verschiedenen Seiten<sup>1)</sup> gemachte Bemerkung, dass o-Benzyltoluol oder von diesem Kohlenwasserstoff sich ableitende Derivate

<sup>1)</sup> van Dorp, Ann. Ch. Ph. 169, 214; Behr u. van Dorp, diese Ber. VI, 754; VII, 16 und 758; Liebermann, diese Ber. VII, 805; Rotering u. Zincke, diese Ber. IX, 681.

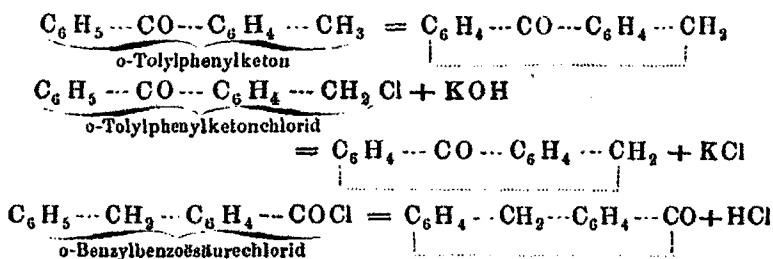
mit Leichtigkeit in Anthracen oder Anthracenderivate übergeführt werden können, hat uns zu einigen Versuchen veranlasst, welche die Darstellung der zwischen dem Anthracen und dem Anthrachinon in der Mitte stehenden Verbindung



zum Zweck hatten.

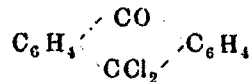
Aus dem flüssigen Tolyphenylketon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdots \text{CO} \cdots \text{C}_6\text{H}_4 \cdots \text{CH}_3$  (Gemenge von p- und o-Keton) hofften wir durch Abspaltung von  $\text{H}_2$  in höherer Temperatur oder durch Einführung von  $1\text{Cl}$  an Stelle von  $1\text{H}$  in  $\text{CH}_3$  des o-Ketons und Wegnahme von  $\text{HCl}$  zu dem oben erwähnten Körper zu gelangen; wir erwarten ferner, dass aus der o-Benzylbenzoesäure durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  dieselbe Verbindung entstehen werde.

Die folgenden Gleichungen drücken die erwarteten Reactionen — Condensationen innerhalb zweier in der Orthostellung befindlichem Seitenketon — aus:



Unsere Erwartungen sind getäuscht worden; die Benzylbenzoesäure geht durch  $\text{PCl}_5$  sofort in gechlorte Anthrachinone über, und aus dem flüssigen Keton konnte weder auf dem einen noch auf dem andern Wege das intermediäre Keton erhalten werden.

Die Einwirkung des Chlors hat indessen zu einem andern interessanten Körper geführt, zu einem Bichlorid, welchem die Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$  zukömmt und das als Anthrachinonbichlorid

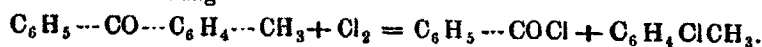


aufgefasst werden muss.

Dieses Bichlorid ist, neben den Chlorderivaten des p-Ketons das Hauptprodukt der Einwirkung von Chlor auf flüssiges Tolyphenylketon; Chlorderivate, welche sich in derselben Weise von dem o-Keton ableiten, wie die von Thörner<sup>1)</sup> beschriebenen Verbindungen von dem p-Keton haben wir nicht darstellen können, obgleich wir anfangs unter

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 482.

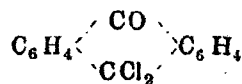
ganz ähnlichen Bedingungen gearbeitet und später unsere Versuche in mannigfacher Weise variirt haben. Wir haben das Chlor in wechselnden Mengen bei Temperaturen einwirken lassen, welche zwischen 90° und 190° lagen, aber niemals ein einfaches Chlorid des o-Ketons erhalten können, immer wurde das erwähnte Bichlorid gebildet. Ein kleiner Theil des Ketons, höchst wahrscheinlich der o-Modification, wird gleichzeitig unter Bildung von Benzoylchlorid zersetzt, vielleicht nach der Gleichung:



Diese Zersetzung, die mit steigender Temperatur zunimmt, macht es auch unmöglich, die Menge des eingetretenen Chlors zu controlliren.

Nach unseren Versuchen eignet sich zur Darstellung des Bichlorids am besten eine Temperatur von 110—120°; man erhitzt das Keton im Oelbade auf diese Temperatur und leitet bei Mengen von 30—50 Gr. 8 bis 10 Stunden einen langsamen Strom von Chlorgas hindurch; beim Erkalten oder längerem Stehen erstarrt die meistens röthlich oder bräunlich gefärbte Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, welche noch von öligen Produkte durchtränkt ist. Man entfernt mit wasserfreien Aether oder Ligroïn diese letzteren und krystallisirt die zurückbleibende Krystallmasse aus heissem, völlig entwässerten Ligroïn um, wobei man die Feuchtigkeit der Luft möglichst ausschliesst.

#### Das Anthrachinonbichlorid



krystallisirt aus heissem Ligroïn, Benzol oder Toluol sowie aus Aether in sehr schönen, glänzenden durchsichtigen Prismen, welche bei 132 bis 133° schmelzen. Es zersetzt sich bei Gegenwart von Wasser sehr leicht; in feuchter Luft wird es unter Ausstossung von Salzsäuredämpfen trübe und überzieht sich mit einer Schicht von Anthrachinon. In absolutem Alkohol und in Eisessig ist das Chlorid in der Kälte scheinbar ohne Zersetzung löslich, beim Erwärmen tritt sofort Zersetzung ein, die Lösungen erstarren zu einem Brei von Anthrachinonkrystallen. In ganz ähnlicher Weise wirkt reine Salpetersäure. Weniger energisch ist die Einwirkung von Wasser in höherer Temperatur, sie erstreckt sich nur auf der Oberfläche der Krystalle. Für sich im zugeschmolzenen Rohr auf 230—240° erhitzt, tritt theilweise Verkohlung ein, während HCl frei wird und Anthrachinon sich bildet. Bei vorsichtigem Erhitzen im offenen Rohr tritt gegen 200° Bräunung unter Freiwerden von HCl ein, doch konnte hier kein Anthrachinon nachgewiesen werden.

Der leichte Uebergang in Anthrachinon bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol klärt die Natur der Verbindung auf; dieselbe muss



dem Benzophenonchlorid an die Seite gestellt werden und als Anthrachinon aufgefasst werden, in welchem 1 O durch 2 Cl vertreten ist.

Die ausgeführten Chlorbestimmungen stimmen mit dieser Annahme überein:

1) 0.1756 Gr. ergaben nach der Methode von Carius behandelt: 0.1974 AgCl = 27.9 pCt. Cl. (Das AgCl enthielt Anthrachinon.)

2) 0.1658 Gr. mit CaO geglüht gaben 0.1807 AgCl = 26.97 pCt. Cl.

3) 0.2239 Gr. mit CaO geglüht gaben 0.2443 AgCl = 26.97 pCt. Cl.

Die Bildung eines derartigen Chlorides aus dem flüssigen Keton ist leicht zu interpretieren; dasselbe entsteht nur aus dem o-Keton, die H des  $\text{CH}_3$  in demselben werden durch 3 Cl ersetzt, aber das entstandene Trichlorid condensirt sich sofort unter Abspaltung von HCl und geht in das Bichlorid über.

In der Hoffnung, das Chlor durch H ersetzen zu können, haben wir concentrirte HJ bei höherer Temperatur auf das Bichlorid einwirken lassen, aber auch hier trat sehr rasch Anthrachinonbildung ein. Von  $\text{PCl}_3$  wird das Bichlorid bei 150—160° angegriffen, es entsteht ein chlorreicher Körper, welcher aus Aether oder Ligroin umkrystallisirt werden kann und in kleinen, weissen warzenförmig gruppirten Nadeln erscheint, die bei 203—204° schmelzen; sie sind ausgezeichnet dadurch, dass ihre Lösung eine schön blaue Fluorescenz zeigt. Einer mit nur wenig Substanz unternommenen Chlorbestimmung zufolge kann ein Tetrachlorid vorliegen (gef. 47.5 pCt. Cl; berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_4$  44.6 pCt. Cl).

Der Körper ist aber so beständig, dass er kaum ein Tetrachlorid obiger Formel sein kann, sondern wahrscheinlich durch Vertretung von H durch Cl entstanden ist.

Die oben erwähnten öligen Produkte, welche aus dem Anthrachinonbichlorid entstehen, sind ebenfalls untersucht worden, doch ist es nicht gelungen, weitere Chloride des o-Ketons abzuscheiden oder nachzuweisen. Lässt man die Aether- oder Ligroinlösung langsam verdunsten, so scheiden sich in der Regel grössere Mengen von p-Monochlorketon ab, welches durch Schmelzpunkt (98—99°) und Ueberführung in p-Benzoylbenzoesäure leicht als solches erkannt werden konnte. Die Flüssigkeit enthält dann noch immer chlorhaltige Derivate; sie giebt beim Kochen mit Alkohol reichlich Anthrachinon, von dem Bichlorid herrührend, aber die Hauptmenge besteht aus unverändertem Keton, welches durch fractionirte Destillation in reinem Zustande erhalten werden kann. Versuche, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali noch vorhandene, höher siedende, chlorhaltige Körper in gut charakterisirte Condensationsprodukte überzuführen, gaben negative Resultate.

Die *o*-Benzylbenzoesäure giebt, wie schon oben erwähnt, bei der Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  chlorhaltige Anthrachinone. Die Einwirkung geht sehr leicht vor sich und man erhält einen in gelben Blättchen krystallisirenden, bei  $201\text{--}204^\circ$  schmelzenden Körper, der vielleicht mit dem Reactionsprodukt von  $\text{PCl}_5$  auf *o*-Benzhydrylbenzoesäureanhydrid identisch ist.

Ganz ähnlich verhält sich auch die *o*-Benzoylbenzoesäure bei der Einwirkung von  $\text{PCl}_5$ . Man erhält nicht, wie man erwarten sollte, Anthrachinon, sondern ein gechlortes Anthrachinon, welches bei  $169$  bis  $170^\circ$  schmilzt, und in schönen goldgelben Nadeln krystallisirt.

Diese letzteren Verbindungen haben wir noch nicht näher untersuchen können.

### 375. C. Wachendorff und Th. Zincke: Ueber einige Methyl-derivate des Anthracens.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 6. August.)

Ueber Abkömmlinge des Anthracens, welche an Stelle von einem oder mehreren Wasserstoffatomen  $\text{CH}_3$  enthalten, liegen zur Zeit nur wenige Mittheilungen vor; etwas besser bekannt ist eigentlich nur das von Weiler und Fischer<sup>1)</sup> zuerst dargestellte, später auch von Liebermann<sup>2)</sup> und von Schultz und Japp<sup>3)</sup> erhaltene Methylanthracen, während über ein Dimethylanthracen nur kurze vorläufige Notizen von van Dorp<sup>4)</sup> veröffentlicht worden sind, die sich augenscheinlich auf ein unreines Produkt beziehen.

Durch die Güte des Hrn. Braun, technischem Director der Anilinfabrik von J. Weiler in Ehrenfeld, sind wir in den Stand gesetzt worden, den bisher beschriebenen Methylderivaten einige neue anreihen zu können. Hr. Braun erhielt gelegentlich der Verarbeitung hochsiedender Anilinöle auf Carbazol an Stelle dieser Verbindung eine dem Anthracen sehr ähnliche, stickstofffreie Substanz, welche er uns bereitwilligst zur Untersuchung überliess.

Anfangs hielten wir die Verbindung für einen dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoff, da dieselbe einige Mal aus Benzol umkrystallisirt, bei  $208\text{--}209^\circ$  schmolz und bei der Analyse Zahlen gab, welche für die Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  stimmten, während beim Oxydiren mit Chromsäure ein bei  $146\text{--}148^\circ$  schmelzendes Chinon entstand. Häufig wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig, Alkohol und Benzol erhöhten indessen bald den Schmelzpunkt auf  $200^\circ$  und die völlig

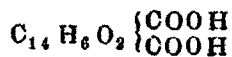
<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1185 und 1195; VIII, 675.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 183, 163 und 169.

<sup>3)</sup> Diese Berichte X, 1049.

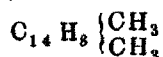
<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 169, 207.

reine Substanz ergab die Zusammensetzung  $C_{16}H_{14}$ ; sie lieferte bei der Oxydation ein Chinon von der Formel  $C_{16}H_{12}O_2$ , gleichzeitig aber auch 2 Säuren, eine Mono- und eine Dicarbonsäure, welchen die Formeln  $C_{15}H_9O_2 \cdot COOH$  und



entsprechen.

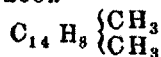
Diese Versuche beweisen das Vorhandensein von 2 Methylgruppen, während die Bildung eines Chinons, welches in seinem Verhalten völlig dem Anthrachinon gleicht, auf ein Anthracenderivat hindeutet. In der That sprechen alle unsere Beobachtungen dafür, dass wir es hier mit einem Dimethylanthracen



und nicht mit dem Dimethylderivat eines anderen Kohlenwasserstoffes  $C_{14}H_{10}$  zu thun haben.

Den Kohlenwasserstoff und das Chinon haben wir, wie wir glauben, in reinem Zustand erhalten; die beiden Carbonsäuren dürften, obgleich die Analyse stimmende Zahlen gab, nicht völlig rein gewesen sein; die Eigenschaften der Säure selbst, sowie ihre Salze, machen eine Trennung, resp. Reinigung ausserordentlich schwer.

Das Dimethylanthracen



ist in Alkohol, Benzol oder Eisessig in der Hitze verhältnissmässig leicht löslich, in der Kälte dagegen schwer löslich; heisse Lösungen erstarren beim Erkalten zu einem aus glänzenden, gelblichen Blättchen bestehenden Brei; nach dem Trocknen zeigen die Krystallblättchen einen charakteristischen Atlasglanz, sie schmelzen bei  $224-225^\circ$  und sublimiren in ähnlicher Weise wie Anthracen. Mit Pikrinsäure bildet das Dimethylanthracen keine Verbindung; werden beide Substanzen in Benzol gelöst zusammengebracht, so tritt allerdings intensive Rothfärbung ein, beim Verdunsten des Lösungsmittels krystallisiren aber beide unverändert heraus. Durch längeres Kochen mit Chromsäure und Eisessig geht der Kohlenwasserstoff, wie schon oben erwähnt wurde, in das entsprechende Chinon, sowie in Methylanthrachinoncarbonsäure und Anthrachinondicarbonsäure über. Heisse concentrirte Salpetersäure (1.38—1.4 spec. Gew.) wirkt ebenfalls ein, doch scheinen hier keine Oxydationsprodukte, sondern nur Nitroderivate des Kohlenwasserstoffes resp. des Chinons zu entatehen. Sehr energisch ist die Einwirkung von Salpetersäure und chromsauren Kali; wir haben dieselben indessen wegen Mangel an Material nicht weiter verfolgt.

Das Dimethylanthrachinon  $C_{14}H_6O_2 \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$  krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in kleinen, hellgelben Nadeln, welche

bei 155° schmelzen und in höherer Temperatur in fast farblosen, platten, federförmig gruppirten Nadeln sublimiren. In Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig löst es sich ziemlich leicht, ebenso in heissem Petroleumäther, weniger leicht in kaltem. Gegen Zinkstaub und Kali verhält es sich genau wie das Anthrachinon.

Neben dem Chinon entstehen bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig kleine Quantitäten der Carbonsäuren; in grösserer Menge erhält man dieselben bei andauerndem Kochen des Kohlenwasserstoffs oder des Chinons mit überschüssiger Chromsäure. Zum Trennen beider Säuren benutzt man am besten das Verhalten der Methylanthrachinoncarbonsäure, ein in überschüssiger Natron- oder Kalilauge unlösliches oder schwer lösliches Natrium- resp. Kaliumsalz zu bilden, ein Verhalten, welches sie mit der Anthrachinoncarbonsäure theilt. Man löst die Säuren in kohlensaurem Natron, concentrirt und fällt das Salz der Monocarbonensäure durch festes Alkali aus; es scheidet sich in Form eines gallertartigen Niederschlages ab, aus dem durch Salzsäure die Monocarbonensäure abgeschieden werden kann. Durch Lösen in Alkohol und langsames Verdunstenlassen des Lösungsmittels kann sie gereinigt werden. Die Dicarbonensäure bleibt in der alkoholischen Lösung man fällt ebenfalls aus und reinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Die Methylanthrachinoncarbonsäure  $C_{14}H_6O_2 \begin{cases} COOH \\ CH_3 \end{cases}$

ist in heissem Alkohol leicht löslich, beim Erkalten oder Verdunsten der Lösung scheidet sie sich in schneeweissen Flocken aus; ähnlich krystallisirt sie aus heissem Eisessig. Sie schmilzt bei 244—246° und sublimirt in höherer Temperatur theilweise unzersetzt in Form kleiner spitzer Nadelchen.

Die Anthrachinondicarbonensäure  $C_{14}H_6O_2 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$  bildet

kleine gelbliche Würzchen, welche erst über 300° schmelzen; sie ist in Alkohol, Aether, Benzol etc. bedeutend schwerer löslich, als die Methylcarbonensäure; Aether löst nur die frisch gefällte Säure leichter. Die ammoniakalische Lösung giebt mit  $CaCl_2$  und  $BaCl_2$  aufgequollene gallertartige Niederschläge. Wird die Lösung der Säure in concentrirter Kalilauge der Luft ausgesetzt, so tritt sofort eine violette Färbung auf, die beim Erwärmen an Intensivität zunimmt. Schmilzt man die Säure mit Aetzkali zusammen, so erhält man eine Schmelze, welche sich mit tiefvioletter Farbe im Wasser löst; Säuren bringen in dieser Lösung einen amorphen braunrothen Niederschlag hervor. Wahrscheinlich entsteht bei diesen Reactionen unter Abspaltung von  $CO_2$  Alizarin, doch ist auch die Bildung von Alizarincarbonensäuren denkbar. Unser Material hat nicht ausgereicht, um diese Verhältnisse eingehender zu studiren.

Wird als Oxydationsmittel an Stelle von Chromsäure und Eisessig das bekannte Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure angewandt, so erhält man ebenfalls Chinon und Chinoncarbonsäuren. Das auf diesem Wege dargestellte Chinon zeigte sich aber verschieden von dem Dimethylantrachinon; es bildete lange, gelbliche Nadeln, die indessen trotz ihres einheitlichen Aussehens keinen constanten Schmelzpunkt zeigten; derselbe schwankte zwischen 175 und 185° und wurde erst nach mehrmaligem Schmelzen leidlich constant (178—181°). Wir glaubten diese Erscheinungen anfangs einfach dadurch erklären zu können, dass das Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure anders wirke, wie reine Chromsäure und unter Abstossung einer Methylgruppe Veranlassung zur Bildung von Methylanthrachinon gäbe, welches wir in nicht völlig reinem Zustande erhalten hätten.

Weitere Versuche zeigten aber bald, dass auch die Oxydation mit Chromsäure und Eisessig nicht immer glatt verläuft, sondern häufig zu complicirteren Produkten führt. Bald erhielten wir bei der Oxydation reines Dimethylantrachinon, bald unter anscheinend denselben Umständen ein anderes Chinon, dessen Schmelzpunkt bei verschiedenen Darstellungen von 170—220° variirte, das aber stets dem Aeussern nach sich als einheitliche Substanz repräsentirte. Nochmalige Oxydation mit Chromsäure oder Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln führten zu keinem constant schmelzenden Produkt. Fractionirte Sublimation liess aber sofort ein Gemenge erkennen; wir erhielten Sublimate, deren Schmelzpunkt sich dem des Dimethylantrachinons näherte, und solche, die fast den Schmelzpunkt des Anthrachinons zeigten. Hiernach kann es nicht zweifelhaft sein, dass unter gewissen Umständen bei der Oxydation der Methylabkömmlinge des Anthrachinons die Methylgruppen ganz oder theilweise abgestossen und durch H ersetzt werden können. Bei einem Versuch ist es uns sogar gelungen, direct das Dimethylantracen zu Anthrachinon zu oxydiren. Auch Liebermann<sup>1)</sup> hat bei seinem Methylanthracen ähnliche Beobachtungen gemacht und bei heftiger Wirkung der Chromsäure die Bildung von Anthrachinon beobachtet.

Zu weiteren Versuchen hat leider das uns zu Gebote stehende Material (etwa 20 Gr. reiner Kohlenwasserstoff) nicht gereicht, doch hat Herr Braun uns eine grössere Quantität von Anilindrückständen, in welchem er den untersuchten Kohlenwasserstoff vermuthete, zur Verfügung gestellt. Diese Rückstände bildeten eine dicke, theerartige, halbflüssige Masse; durch häufiges Waschen mit verdünnter Salzsäure waren sie von dem grössten Theil der noch vorhandenen Basen befreit worden. Bei der Destillation ging zunächst Wasser, sowie ein

<sup>1)</sup> Am. Ch. Ph. 183. 169.

Gemenge von Benzolkohlenwasserstoffen über. Dann stieg das Thermometer auf  $300^{\circ}$ , bei welcher Temperatur von Neuem leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe, augenscheinlich durch Spaltung entstanden, übergingen; es traten ferner im Destillat reichliche Mengen salzsaurer Salze verschiedener Basen (Xylidin etc.) auf. Die grösste Menge destillierte über  $340^{\circ}$ , erstarrte in der Vorlage und wurde nach dem Auspressen auf Dimethylantracen verarbeitet. Es stellte sich hierbei sofort heraus, dass ein Gemenge ganz verschiedener Körper vorlag; neben Kohlenwasserstoffen von unbekannter Natur war in weit grösster Menge ein stickstoffhaltiger Körper von basischen Eigenschaften vorhanden; derselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in rosettenartig gruppirten Nadeln, welche bei etwa  $187^{\circ}$  schmelzen; er ist verschieden vom Carbazol und verdient eine genauere Untersuchung.

Ausserdem fand sich noch ein Kohlenwasserstoff, welchen wir für ein Methylantracen  $C_{14}H_9.CH_3$  halten müssen. Derselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in dünnen sehr glänzenden Blättchen von schwach gelber Farbe, welche bei  $208-210^{\circ}$  schmelzen, sich sublimiren lassen und dann ein aus glänzenden, grünlichen Blättchen bestehendes Sublimat von gleichem Schmelzpunkt geben. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht ein Chinon, welches bei  $160-162^{\circ}$  schmilzt und in kleinen wolligen Nadeln krystallisirt. Dieses Chinon stimmt in den Eigenschaften mit dem Methylanthrachinon von O. Fischer (Schmelzp.  $162-163^{\circ}$ ) überein und unser Kohlenwasserstoff würde dann mit dem eingangs erwähnten Methylantracen (Schmelzp. um  $200^{\circ}$ ) identisch sein; die Differenz im Schmelzpunkt könnte durch grössere Reinheit unserer Substanz veranlasst worden sein. Doch sind weitere vergleichende Versuche nöthig.

Auch über die Identität des von van Dorp erhaltenen Körpers mit unserm Dimethylantracen können wir mit Bestimmtheit uns nicht äussern, wir müssen die Aufklärung dieser Verhältnisse weiteren Versuchen vorbehalten.

Was nun die Bildung von Methyl- und Dimethylantracen aus den Anilinölen anbetrifft, so dürften beide Kohlenwasserstoffe wohl als Zersetzungsprodukte complicirter, für sich nicht flüchtiger Xylol-derivate aufgefasst werden; die etwa in Betracht zu ziehenden Punkte wollen wir gelegentlich einer ausführlichen Publikation unserer Versuche erörtern.

An die obige Mittheilung wollen wir noch eine kurze Notiz über ein weiteres Methylderivat des Anthracens, nämlich über ein Methylanthrachinon anreihen. Dasselbe ist, gelegentlich der Verarbeitung von Anthracen in der Alizarinfabrik von Meister, Lucius u. Brüning erhalten und uns von Hr. Dr. Lucius freundlichst

zum Vergleich überlassen worden. Nach unseren Beobachtungen muss dieses Methylantrachinon verschieden sein von dem von Fischer und von uns dargestellten. Es schmilzt bei 177—179°, krystallisirt aus Alkohol in langen, feinen haarförmigen Nadeln von hellgelber Farbe und sublimirt in fast farblosen Nadelchen, welche bei 177—178° schmelzen.

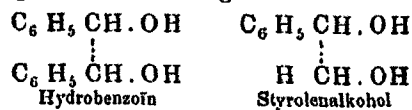
376. P. Hunaeus u. Th. Zincke: Ueber Styrolenalkohol.  
(Phenylglycol.)

II. Mittheilung.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

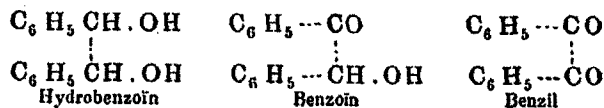
Oxydation des Alkohols: Benzoylcarbinol und Benzoyl-  
ameisensäure.

Unter den Derivaten, welche durch Einwirkung verschiedener Reagentien aus dem Styrolenalkohol entstehen konnten, schienen uns die durch oxydirende Einflüsse zu erwartenden in erster Linie Interesse zu verdienen. Die Beziehungen unseres Alkohols zu dem Hydrobenzoin, welche durch folgende Formeln ausgedrückt werden:



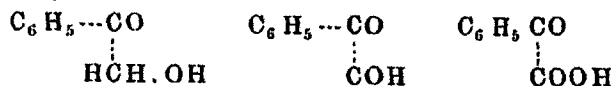
liessen nach dieser Richtung hin ganz bestimmte Resultate erwarten.

Das Hydrobenzoin geht bekanntlich bei der Oxydation mit Salpetersäure in Benzoin und Benzil über, indem zuerst eine secundäre Alkoholgruppe und dann auch die zweite in CO verwandelt wird.

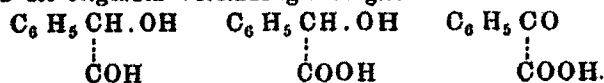


Aehnlich musste die Oxydation bei dem Styrolenalkohol verlaufen; nur war hier die Zahl der möglicher Weise entstehenden Verbindungen eine grössere, da derselbe keine symmetrische Formel besitzt, sondern an Stelle von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ein Wasserstoffatom enthält; neben einer secundären Alkoholgruppe hier also eine primäre fungirt.

Erstreckt sich die Oxydation zuerst auf die Gruppe CH.OH und erst in zweiter Linie auf die Gruppe HCH.OH, so konnten die Verbindungen:



erwartet werden. Wird dagegen die primäre Gruppe zuerst angegriffen, so sind die folgenden Verbindungen möglich:



In beiden Fällen muss ein und dasselbe Endprodukt (Benzoylameisensäure) entstehen, als Zwischenprodukte können sich verschiedene Derivate bilden, deren Bezeichnungen aus den gegebenen Formeln ersichtlich sind.

Als Oxydationsmittel haben wir verdünnte Chromsäure, übermangansaures Kali und Salpetersäure in Anwendung gebracht. Alle drei wirken auf den Styrolenalkohol ähnlich wie auf Hydrobenzoin; die beiden ersten führen Spaltung des Moleküls herbei, es entstehen Bittermandelöl und Ameisensäure resp. Kohlensäure, und man kann unter geeigneten Bedingungen die berechnete Menge von Bittermandelöl erhalten. Salpetersäure führt dagegen keine Bildung von Bittermandelöl herbei, das Molekül wird nicht gespalten, sondern man erhält in erster Linie  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CO---CH}_2\text{OH}$  — Benzoylcarbinol — in zweiter  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOOH}$  — Benzoylameisensäure — und nur bei andauernder Wirkung geht letztere in Benzoëssäure über.

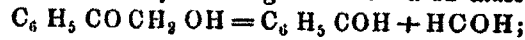
Bei der Oxydation wird also zuerst die secundäre und dann die primäre Alkoholgruppe angegriffen; ob letztere aber direct in COOH oder erst in COH übergeht, können wir nicht entscheiden, doch machen einige Beobachtungen es wahrscheinlich, dass auch Bildung von Aldehyd, entsprechend der Bildung des Benzils aus Hydrobenzoin, stattfindet.

Die Oxydation selbst unterliegt keinen Schwierigkeiten; man wendet eine Salpetersäure von 1.35—1.38° spec. Gewicht an und lässt die Einwirkung ohne äussere Erwärmung vor sich gehen. Nach vollendeter Reaction, die, wenn es sich um Darstellung des Carbinols handelt, rechtzeitig unterbrochen werden muss, wird mit Wasser verdünnt, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  übersättigt und das Carbinol mit Aether ausgezogen; die Säure bleibt im Natron gebunden und kann nach dem Ansäuern ebenfalls mit Aether ausgezogen werden.

Benzoylcarbinol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{OH}$  ist in Alkohol, Aether, Chloroform sehr leicht löslich; weniger leicht löst es sich in verdünntem Alkohol, in Ligroïn oder heissem Wasser. Aus der alkoholischen oder ätherischen Lösung krystallisirt es in grossen, dicken, sechsseitigen Tafeln, aus heissem Wasser oder heissem verdünnten Alkohol in grossen, glänzenden Blättchen, welche Krystallwasser enthalten, aus heissem Ligroïn in Prismen. Es schmilzt bei 85.5—86°, das wasserhaltige bei 73—74°. Es ist nicht unzersetzt flüchtig, beim Erhitzen tritt ein stechender Geruch auf, während gleichzeitig Bittermandelöl gebildet wird. Mit saurem schwefligsaurem Alkali bildet es eine krystallisierende Verbindung.



Ausgezeichnet ist das Benzoylcarbinol durch seine stark reducirenden Eigenschaften: aus einer ammoniakalischen Silberlösung schlägt es das Silber sofort in Form eines glänzenden Spiegels nieder, in ammoniakalischer Kupferlösung bewirkt es beim Erwärmen Ausscheidung von  $\text{Cu}_2\text{O}$ , mit Natronlauge und Kupfersulfat zusammengebracht, tritt schon in der Kälte fast momentan Ausscheidung des Oxyduls ein. Bei diesen Reductionen tritt Geruch nach Bittermandelöl auf, und dieselben scheinen auf eine Zersetzung des Carbinols in Bittermandelöl und Formaldehyd zurückgeführt werden zu müssen:



eine Zersetzung, welche auch beim Erhitzen für sich (siehe oben) beim Erwärmen mit Natronlauge oder Barytwasser und selbst beim längeren Erhitzen mit Wasser einzutreten scheint. Directe Versuche, den Formaldehyd oder dessen Oxydationsproduct, die Ameisensäure, nachzuweisen, sind meistens erfolglos geblieben; während sich Bittermandelöl fast immer leicht zu erkennen gab, blieben Proben mit ammoniakalischer Silberlösung auf Formaldehyd meistens erfolglos, nur die durch Erhitzen des Carbinols mit Wasser erhaltene Flüssigkeit reducirte stark, doch können hier noch Spuren unverändertes Carbinol vorhanden gewesen sein.

Von Aetherarten des Carbinols haben wir bis jetzt den Essigsäureäther und den Benzoëssäureäther dargestellt; beide wurden durch Erhitzen des Alkohols mit den betreffenden Anhydriden erhalten.

Der Essigäther  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}$  ist in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich und scheidet sich meist in Oeltröpfchen aus, die später erstarren. Am besten krystallisirt er beim Verdunsten einer Lösung in Ligroin. Er bildet farblose, glänzende, rhombische Tafeln, welche  $49-49.5^\circ$  schmelzen.

Der Benzoëssäureäther  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{CH}_2\text{OC}_7\text{H}_5\text{O}$  krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in kleinen Tafeln, welche häufig zu längeren, flachen Nadeln aneinander gereiht sind; er schmilzt bei  $117-117.5^\circ$  und ist in Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich.

Die Benzoylameisensäure  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{COOH}$ <sup>1)</sup> haben wir bis jetzt nur in geringer Quantität erhalten und deshalb auf eine Reindarstellung der Säure selbst Verzicht geleistet; wir haben uns begnügt, ihr Vorhandensein durch Darstellung und vollständige Analyse des Barium- und Silbersalzes zu beweisen. Ein directer Vergleich mit der von Claisen<sup>2)</sup> aus Benzoylcyanid dargestellten Säure bleibt immerhin noch wünschenswerth und soll demnächst ausgeführt werden.

<sup>1)</sup> Uns scheint die Bezeichnung dieser Säure als Benzoylameisensäure oder Benzoylcarbonssäure die zweckmässigste zu sein; die noch vorgeschlagene Bezeichnung als Phenoxylsäure oder Phenylglyoxylsäure deutet weniger die Beziehungen der Säure an (vergl. Kolbe, J. pr. Ch. 16, 29).

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 429 u. 844.

Das Bariumsalz  $(C_6H_5COCO_2)_2Ba$  ist im kalten Wasser schwer löslich, leicht in heissem, es krystallisirt aus der heissen, wässrigen Lösung in glänzenden prismatischen Blättchen; bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung erhält man häufig Aggregate prismatischer Krystalle. Das Silbersalz  $C_6H_5COOAg$  krystallisirt in concentrisch gehäuften, kleinen, flachen Nadeln oder zugespitzten Täfelchen; es lässt sich aus heissem Wasser gut umkrystallisiren. Die Bildung der Benzoylameisensäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Styrolenalkohol zeigt, dass diese Säure gegen jenes Oxydationsmittel relativ beständig ist; sie legt die Vermuthung nahe, dass auch die Mandelsäure  $C_6H_5CH.OHCOOH$  beim Behandeln mit Salpetersäure eine ähnliche Oxydation erfahren und durch Umwandlung der  $CH.OH$ -Gruppe in die  $CO$ -Gruppe in Benzoylameisensäure übergehen könne. Directe Versuche haben diese Versuche bestätigt; die Mandelsäure lieferte in der That beim Behandeln mit Salpetersäure neben kleinen Mengen von Benzoësäure Benzoylameisensäure, und letztere Säure kann auf diesem Wege ohne Frage in grösserer Menge dargestellt werden. Auch hier haben wir uns vorläufig mit der Darstellung und der Analyse des Barium- und Silbersalzes begnügt; beide Salze stimmten in ihren Eigenschaften mit den oben beschriebenen überein, wir haben sie jedoch noch einer Vergleichung mit den entsprechenden Salzen der Mandelsäure unterzogen, um vollständig sicher zu gehen.

Die Bariumsalze unterscheiden sich schon durch Löslichkeit und äusseres Ansehen, die Silbersalze zeigen dagegen ähnliche Löslichkeit und ähnliche Formen; beim Erhitzen verhalten sie sich jedoch ganz verschieden, das mandelsaure Silber liefert beim Erhitzen ein flüssiges Sublimat von starkem Bittermandelölgeruch, das Silbersalz der durch Oxydation erhaltenen Säure giebt dagegen ein sofort erstarrendes krystallinisches Sublimat (Benzil?)

Die oben als Benzoylcarbinol beschriebene Verbindung:  $C_6H_5O_2$  stimmt in ihrem Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung oder alkalische Kupferlösung so sehr mit den Aldehyden überein, dass wir uns die Frage vorlegen mussten, ob der betreffende Körper nicht vielleicht der Aldehyd der Mandelsäure:  $C_6H_5 \dots CH.OH \dots COH$  sei, dessen Bildung bei der Oxydation des Phenylglycols ebenfalls erwartet werden konnte.

Diese Frage war um so berechtigter, als bereits von Graebe<sup>1)</sup> Angaben über den Essigäther des Benzoylcarbinols vorliegen, die mit den unserigen nicht ganz übereinstimmen. Graebe erhielt den Essigäther aus dem Chlorid des Methylphenylketons  $C_6H_5 \dots CO \dots CH_2Cl$

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 34.

er giebt den Schmelzpunkt zu  $44^{\circ}$  an und sagt, die Verbindung krystallisire in grossen rhombischen Tafeln. Das Benzoylcarbinol selbst hat Graebe nicht darstellen können.

Wir dachten anfangs die Constitution unseres Oxydationsproductes einfach durch Behandeln mit schwachen Oxydationsmitteln, welche bei einem Körper der Formel:  $C_6H_5 \text{---} CH.OH.CO.H$  Bildung von Mandelsäure herbeiführen mussten, entscheiden zu können. Das leichte Zerfallen des Alkohols in Bittermandelöl und einen zweiten Körper (Formaldehyd?) machte indessen diese Art der Beweisführung unsicher, da aus den Spaltungsprodukten, vorausgesetzt, dass wirklich der Aldehyd der Ameisensäure darin enthalten ist, sehr leicht Mandelsäure gebildet werden konnte.

Unter diesen Umständen blieb uns Nichts anderes übrig, als die Darstellung des Benzoylcarbinols resp. der Derivate desselben aus dem Methylphenylketon zu versuchen. Wir haben, den Versuchen von Graebe folgend, das Chlorid dieses Ketons mit essigsaurem Kali und Alkohol sowie mit benzoësaurem Silber und Toluol erhitzt; in beiden Fällen trat Umsetzung ein, doch haben wir den Essigäther noch nicht ganz von fremden Beimengen befreien können, während wir den Benzoësäureäther leicht rein erhielten. Dieser Aether, dem ohne allem Zweifel die Formel:  $C_6H_5.CO.CH_2.OC_7H_5O$  zukommt, stimmt nun in allen Eigenschaften auf das genaueste mit dem Benzoësäureäther unseres Oxydationsproductes überein; er zeigt namentlich das gleiche Verhalten gegen ammoniakalische Silber- oder alkalische Kupferlösung; bei längerem Erhitzen mit diesen Lösungen bewirken beide Aether Reduction.

Aus dem Benzoësäureäther (aus Keton erhalten) liess sich kein Benzoylcarbinol darstellen, wie dieses auch, wenn wir in der That das Carbinol unter Händen hatten, nicht anders erwartet werden konnte. Durch Erhitzen mit Wasser und mit Salzsäure kann zwar Verseifung herbeigeführt werden, aber beide Reagentien wirken weiter ein; beim Erhitzen mit Salzsäure erhält man neben Benzoësäure und dem Chlorid des Methylphenylketons einen braunen, harzigen in Wasser unlöslichen Körper, beim Erhitzen mit Wasser bildet sich Bittermandelöl. Ganz in derselben Weise wird aber auch unser Alkohol von den genannten Reagentien verändert. Nach diesen Versuchen kann nicht daran gezweifelt werden, dass das Oxydationsproduct des Styrolenalkohols Benzoylcarbinol ist und die stark reducirenden Eigenschaften desselben müssen wohl auf das Vorhandensein der Gruppe  $CO \text{---} CH_2.OH$  zurückgeführt werden, welche leicht in  $CO.H$  und  $H.CO.H$  zerfallen kann und daher wie die Aldehydgruppe wirken muss. Es ist nicht unmöglich, dass in complicirten Verbindungen, in welchen man bis jetzt, auf Grund ihrer reducirenden Eigen-

schaften, die Gruppe COH annimmt, nicht diese, sondern die Gruppe CO-CH<sub>2</sub>OH vorkommt.

Wir behalten uns vor, später auf diesen Gegenstand zurückzukommen, und werden zunächst versuchen, durch Oxydation mit Salpetersäure aus anderen zweiwertigen Alkoholen entsprechende Ketonalkohole, sowie aus Oxysäuren die zugehörigen CO-Säuren darzustellen.

### 377. G. Krinos: Ueber die Trimellithsäure.

(Eingegangen am 8. August.)

Während man seit Jahren gewohnt ist, in der Reihe der zweifach substituirten Benzole die Constitution der Carbonsäuren als Grundlage für die Ortsbestimmung anzusehen, sind umgekehrt unter den Triderivaten die Carbonsäuren in Bezug auf die Stellung ihrer Seitenketten nur ungenügend untersucht. Denn für die Trimesinsäure allein ist die Stellung (1, 3, 5) constatirt. In Bezug auf die Constitution der Trimellithsäure und der Hemimellithsäure aber, welche beide noch nicht mit Triderivaten von bekannter Constitution verknüpft sind, beschränkt sich unsere Kenntniss lediglich auf eine Vermuthung von Baeyer<sup>1)</sup>, nach welcher die Hemimellithsäure, da ihr Verhalten beim Erhitzen dem der Mellithsäure analog ist, auch, wie die Mellithsäure, drei benachbarte Carboxylgruppen enthalte. Hiernach wäre die Trimellithsäure als 1, 2, 4 Verbindung anzusehen. Baeyer selbst betrachtete diese Ableitung nur als eine einigermaassen wahrscheinliche, die er bloss in einer vorläufigen Mittheilung aussprach und auf welche er in seinen ausführlichen Abhandlungen<sup>2)</sup> nicht wieder zurückkam; ja in seinem „Rückblick“ (Liebig's Ann. 166, 344) erklärt er die Constitution der Tri- und Hemimellithsäure (1, 2, 4 und 1, 2, 3) für unbekannt. Auffallenderweise führen demungeachtet mehrere neuere Lehrbücher die Constitution der Tri- und Hemimellithsäure ohne Vorbehalt als 1, 2, 4 und 1, 2, 3 an.

Da für die Trimesinsäure die Stellung der Seitenketten nachgewiesen ist, so reducirt sich das Problem der Platzbestimmung für die Benzoltricarbonsäuren zunächst auf die Aufklärung der Constitution noch einer ihrer beiden Isomeren, wenn auch selbstredend, zur Bestätigung der so gewonnenen Resultate, die analoge Untersuchung in Bezug auf die dritte Säure noch immer wünschenswerth blieb. Es sind daher von vielen Chemikern Versuche angestellt worden, um, ausgehend von bezüglich ihrer Constitution bekannten Benzolderivaten,

<sup>1)</sup> Diese Berichte II, 95.

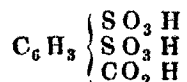
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., Suppl. 7, 1 und Bd. 166, 325.

zu einer der Tricarbonensäuren zu gelangen. Alle diese Versuche blieben bisher erfolglos.

Zunächst hoffte Ascher<sup>1)</sup>, die Entscheidung der Frage durch Einführung einer Carboxylgruppe in die Terephtalsäure geben zu können, indem er eine Sulfoterephtalsäure darstellte und das Kalisalz derselben nach der Methode von V. Meyer mit ameisensaurem Natron schmolz. Aber statt der erwarteten Tricarbonensäure regenerierte sich Terephtalsäure.

V. Meyer<sup>2)</sup> ging von der Sulfosäure des festen Dibrombenzols aus, dessen Parastellung er zuvor nachgewiesen hatte. Er destillierte ein Salz dieser Säure mit Cyankalium in der Hoffnung, ein Tricyanür zu erhalten, von welchem er zu einer Tricarbonensäure gelangen könnte. Er erhielt indessen nur Spuren eines krystallinischen Destillats, aus dem durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge keine nennenswerthe Menge einer Säure isolirt werden konnte.

Ohne das erwünschte Resultat blieb auch der Versuch von Barth und Senhofer<sup>3)</sup>, von der Disulfobenzoensäure



nach der V. Meyer'schen Methode (mittelst ameisensaurem Kali) zu einer dreibasischen Säure zu gelangen. Bei der erwähnten Reaction tritt nämlich nur eine Carboxylgruppe an die Stelle einer Sulfogruppe, während die andere  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe durch Wasserstoff ersetzt wird; es bildet sich Isophtalsäure.

Die Constitution der Tri- und Hemimellithsäure aufzuklären, hat, in derselben Art wie V. Meyer, auch Woelz<sup>4)</sup> versucht, indem er aus Dibrombenzolsulfosäure ein Tricyanbenzol darzustellen und daraus durch Digestion mit alkoholischem Kali eine Tricarbonensäure zu erhalten suchte. Die Ausbeute war indessen so gering, dass Woelz nicht mit Bestimmtheit aussprechen konnte, ob sich eine Tricarbonensäure dabei gebildet habe oder nicht.

Auch Fittig hat in dieser Richtung vergebliche Versuche angestellt. Für das Pseudocumol, welches durch Methylierung sowohl des Meta- als des Paraxylols entsteht, ist die 1, 3, 4-Stellung nachgewiesen. Fittig versuchte dasselbe zu einer Tricarbonensäure zu oxydiren, allein erfolglos. Als er die Xylylsäure unter Bedingungen, welche bei der isomeren Mesitylensäure zur Trimesinsäure führen, oxydirte, erhielt er nur Essigsäure und Kohlensäure (Liebig's Annalen 151, 273). Bei mehr gemässigter Oxyda-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 161, 1. (1871.)

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 161, 9.

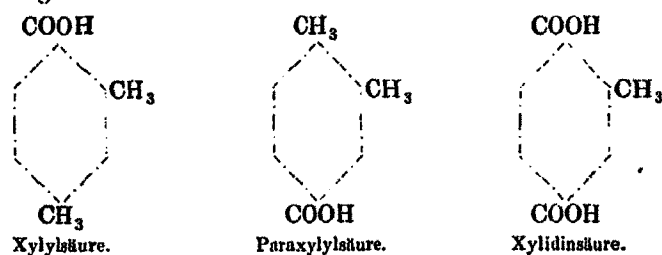
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 159, 228. (1871.)

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 168, 187. (1873.)

tion (l. c. p. 274) erhielt er, ausser Essigsäure, nur die zweibasische Xylidinsäure. Die Tricarbonsäure liess sich so nicht erhalten.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. V. Meyer habe ich die Untersuchung der Frage nach der Constitution der qu. Säuren wieder aufgenommen. Der Gedanke, der dieser Arbeit zu Grunde liegt, ist der nämliche, welcher die Versuche Fittig's leitete, nämlich das Pseudocumol in die ihm entsprechende Tricarbonsäure überzuführen und dabei zur Oxydation der intermediär entstehenden Xylidinsäure ein milder wirkendes Oxydationsmittel anzuwenden. Eine alkalische Lösung von übermangansaurem Kali, welche nach den schönen Versuchen von Weith<sup>1)</sup> die Umwandlung der Orthotoluylsäure in die durch Oxydationsmittel so leicht zerstörbare Phtalsäure gestattet, schien auch für unseren Zweck geeignet, und in der That war das Resultat ein durchaus günstiges.

Zur Darstellung von Xylidinsäure arbeiteten wir nach dem Verfahren von Fittig, indem Xylol bromirt und dann methylyrt wurde; das erhaltene, oftmals fractionirte Pseudocumol wurde mit Salpetersäure 24 Stunden am Rückflusskühler gekocht, und so in ein Gemenge der 3 Säuren:



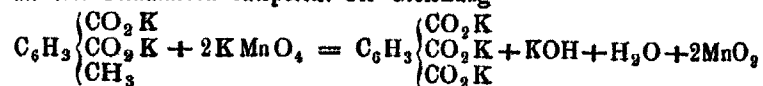
übergeführt.

Durch die verdünnte Flüssigkeit liessen wir dann einen starken Dampfstrom streichen, mit welchem die einbasischen Säuren überdestillirten. Das Gemisch dieser letzten Säuren wurde nun auf dieselbe Weise zu Xylidinsäure oxydirt (Fittig hat bekanntlich gezeigt, dass sie beide bei der Oxydation die gleiche, reine Xylidinsäure liefern) und die gebildete Xylidinsäure von etwa unoxydirt gebliebenen Spuren der einbasischen Säuren durch Kochen mit Wasser befreit. Die erhaltenen Xylidinsäuremengen wurden vereinigt, auf einem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, abgepresst und durch Kochen mit Zinn und Salzsäure von Nitrosäuren befreit. Die Säure zeigte nunmehr den richtigen Schmelzpunkt und alle Eigenschaften der reinen Xylidinsäure.

<sup>1)</sup> Diese Berichte, VII, 1057.

## Trimellithsäure.

Der Prozess der Ueberführung der Xylidinsäure in Trimellithsäure mittelst Chamäleon entspricht der Gleichung



Neben der Trimellithsäure bildet sich dabei Isophtalsäure, indem sich  $\text{CO}_2$  aus einer Carboxylgruppe abspaltet.

Das Verfahren der Darstellung der Trimellithsäure war das von Weith<sup>1)</sup> zur Oxydation der Orthotoluylsäure angegebene. Die Xylidinsäure wird in Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von übermangansaurem Kali, in etwas grösserer Menge als obiger Gleichung entspricht, etwa acht bis zehn Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. (Auf je 1 Gr. Xylidinsäure habe ich 20 Cc. vierzehnprocentiger Natronlauge und 195 Cc. Chamäleon angewandt, von welchem letzteren 34 Cc. 10 Cc. Normaloxalsäure entsprachen.) Die durch etwas Alkohol von überschüssigem Chamäleon befreite Lösung wird vom Brannstein abfiltrirt, dann bis zu einem kleinen Volumen eingeengt und mit Salzsäure angesäuert, wodurch Kohlensäure entwickelt und Isophtalsäure ausgefällt wird; das Filtrat wird mit Aether ausgeschüttelt. Die durch Abdampfen des letzteren erhaltene Säure ist noch mit Isophtalsäure verunreinigt; sie wird in Wasser gelöst, mit in der Wärme gesättigter Baryhydratlösung versetzt, wodurch ein grosser Theil der Trimellithsäure gefällt wird, dann das ganze fast bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen. Das trimellithsaure Barium, welches auf dem Filter zurückbleibt, wird mit Schwefelsäure zersetzt, die erhaltene Trimellithsäurelösung abfiltrirt, etwas eingeengt von der Schwefelsäure durch Hinzufügen von etwas Chlorbarium befreit, nach dem Filtriren bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Aether extrahirt. Der Abdampfungsrückstand ist etwas gefärbt. Man kann ihn am leichtesten dadurch vollständig weiss erhalten, dass man ihn gut zerrieben mit sehr wenig kaltem Wasser in Berührung lässt und dann auf dem Filter etwas auswascht. Will man auch die mit dem Farbstoffe gelöste kleine Menge der Säure gewinnen, so kann man diese in das Bleisalz überführen, dieses unter Zusatz von Schwefelsäure durch  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzen, die Flüssigkeit bis zu einem kleinen Volumen abdampfen, mit  $\text{BaCl}_2$  versetzen u. s. f. wie oben angegeben.

Die reine Säure scheidet sich aus der concentrirten Lösung in kleinen, kugel- oder linsenförmigen, etwas gelblichen Krystallgruppen ab, die alle Eigenschaften der von Baeyer aus Hydroxyromellithsäure zuerst erhaltenen und von Schreder aus Colophonium dargestellten Trimellithsäure besitzen. Wie diese Säuren, von welchen

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1057.

wir durch die Güte des Herrn Prof. Baeyer Proben erhielten, schmilzt auch die von mir dargestellte Säure bei 216° C. bis 218° C. und ebenso wie jene auffallend langsam, da sie dabei allmählig in ihr Anhydrid übergeht. Sie liefert beim Ueberhitzen, genau wie dies Baeyer angiebt, Oeltropfen ihres Anhydrids, die in sehr charakteristischer Weise zu aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehenden Warzen erstarren. Das Anhydrid zeigte ebenfalls den richtigen Schmelzpunkt von 157° C. Die Analyse ergab:

0.2700 Gr. Subst. gaben 0.5101 Gr. CO<sub>2</sub> und 0.0728 Gr. H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für Trimellithsäure.	Gefunden.
C	51.43	51.52
H	2.86	2.99

Hiermit ist also nachgewiesen, dass Trimellithsäure aus Pseudocumol durch eine successive Oxydation erhalten werden kann, dass die Trimellithsäure das letzte Glied der Oxydation der Seitenketten des Pseudocumols ist. Die 1, 2, 4-Stellung der Trimellithsäure ist somit erwiesen.

Meine Versuche beweisen also die vollkommene Richtigkeit der Constitutionsformeln für die Benzoltricarbonsäuren, welche der Scharfblick Baeyer's schon vor 8 Jahren, unmittelbar nach seiner Entdeckung der Tri- und Hemimellithsäure, voraussah.

#### Isophtalsäure.

Die durch Salzsäure aus der alkalischen Lösung abgeschiedene und gewaschene Säure wurde aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt, mittelst kohlsaurem Baryt in das Bariumsalz übergeführt und aus der wässerigen Lösung desselben mit Salzsäure wieder ausgeschieden. Bis 300° erwärmt schmolz diese Säure noch nicht; sie schmolz aber wenn man sie über einem Flämmchen oberhalb dieser Temperatur erhitze. In Methylalkohol gelöst und unter Durchleiten von Salzsäure erwärmt bildete sie einen Methylaether, der den Schmelzpunkt 65° C. zeigte. Die Isophtalsäure ist hiermit vollständig charakterisirt.

Offenbar entsteht die Isophtalsäure durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Trimellithsäure. Die gleichzeitige Entstehung von Terephtalsäure, welche man vermuthen kann, konnte ich nicht nachweisen. Von dieser Säure können höchstens minimale Spuren entstehen, während Isophtalsäure verhältnissmässig reichlich gebildet wird.

Ich beabsichtige, sobald meine Zeit die Fortsetzung dieser Untersuchungen gestatten wird, die Isomeren der Xylidinsäure, welche bisher noch nicht in Tricarbonsäuren umgewandelt sind, (Isuvitin und Isoxylidinsäure) in gleicher Art der Oxydation zu unterwerfen.

Zürich, Ende Juli 1877.

Laboratorium des Prof. Victor Meyer.



**378. Heinrich Brunner u. Rudolf Brandenburg: Ueber die Einwirkung von Natrium auf Monochloräthylenchlorür.**

(Eingegangen am 20. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Das negative Resultat, welches E. Fuchs<sup>1)</sup> erhielt bei dem Versuche aus Bromvinyl und Monobrombenzol mittelst Natrium das Styrol aufzubauen, veranlassten uns, den Versuch in anderer Form zu wiederholen, um zur Synthese des Styrols zu gelangen. Wir wählten zur Einführung des Vinyls in den Benzolkern das Monochloräthylenchlorür, hoffend, das Styrol selber oder aber vielleicht sein Dichlorür zu erhalten.

Gleiche Moleküle Monobrombenzol (in absolutem Aether gelöst) und Chloräthylenchlorür wurden mit so viel Natrium behandelt, um nöthigenfalls die vier Halogenatome eliminiren zu können. Die Reaction wurde in einem Kolben am Rückflusskühler vollzogen. Wir bemerkten, trotz starken Kühlens, Entwicklung einer uns gering scheinenden Menge eines mit stark leuchtenden Flammen brennenden Gases. Nach beendeter Reaction wurde die ätherische Lösung von Halogennatrium abgegossen und der Rückstand nochmals mit Aether extrahirt, darauf der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt und sodann der Rest einer fractionirten Destillation unterworfen. Es gingen zunächst noch Spuren von Chloräthylenchlorür über, alsdann stieg das Thermometer sehr rasch, und da bei der Siedetemperatur des Styrols (146°) fast nichts überging, so wurde die Destillation unterbrochen. Nach dem Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einer krystallinischen Masse, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether in grossen, farblosen Blättern anschoss, deren Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften dieselben als Diphenyl ergaben.

Wir machten demnach dieselbe Erfahrung wie Fuchs, es gelang uns nicht das Vinyl in den Benzolrest einzuführen. Dennoch aber hat der weitere Verlauf der Untersuchung uns gelehrt, dass dieses negative Resultat durchaus keinen Beweis dafür liefert, dass Kolbe's Ansicht: das Styrol als Vinylbenzol aufzufassen, „zu den Idealen zu rechnen sei;“ — es hat uns das Studium über das Schicksal des Chloräthylenchlorürs gezeigt, dass es einfach nicht möglich sein wird, zur Synthese des Styrols bei Anwendung von Vinylhalogenen und Natrium zu gelangen, weil das Vinyl, wie übrigens Fuchs schon nachwies, durch das Natrium so zersetzt wird, dass eben kein Vinyl mehr bleibt, demgemäss auch keines mit dem Benzolrest sich verbinden kann.

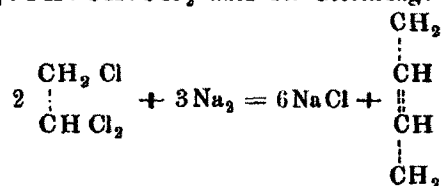
Der vom Diphenyl auf dem Wasserbade abdestillirte Aether musste, da wir nur geringe Gasentwicklung beobachteten, die Umsetzungsprodukte des Chloräthylenchlorürs enthalten, er ward demzufolge

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 765.

fractionirt. Bei 40° war Alles übergegangen, ohne dass es uns gelungen wäre, irgend eine andere Flüssigkeit als Aether zu erkennen; wir stellten daher denselben, behufs späterer Verwendung in einem wohlverschlossenen Glase bei Seite, waren aber nicht wenig erstaunt, einige Wochen später die Wandungen des Glases völlig mit einer blendend weissen, krystallinischen Masse bekleidet zu sehen. Der Aether wurde abgossen, die Krystalle mit Aether ausgewaschen und dann, um dieselben ablösen zu können, das Glas abgesprengt.

Die krystallinische Masse war, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln völlig unlöslich; beim Erhitzen schwärzte sie sich unter völliger Zersetzung, so dass sie auch keiner Sublimation fähig war; ein angestellter Versuch erwies sie als chlorhaltig.

Diese scheinbar so auffallende Bildung veranlasste uns die Einwirkung des Natriums auf Monochloräthylenchlorür näher zu studiren, da die Vermuthung nahe lag, dass sich ein Crotonylen von der Constitution  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2$  nach der Gleichung:



bilden könne.

Wir stellten uns eine grössere Menge chemisch reinen Chloräthylenchlorürs dar. Zunächst bereiteten wir uns durch Vereinigen von Aethylen mit Chlor im zerstreuten Tageslichte das Aethylenchlorür; dasselbe wurde völlig gereinigt und dann im directen Sonnenlichte nochmals mit Chlor behandelt, das Einwirkungsprodukt mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und sodann der fractionirten Destillation unterworfen; zu unseren Versuchen wurde nur der genau bei 115° siedende Antheil verwendet. Wir gewannen so ca. 120 Gr. reinen Chloräthylenchlorürs, da jedoch die Menge nicht ausreichte, um die nöthige Einsicht in den Vorgang zu gewinnen, so beschafften wir uns für spätere Versuche das Material von Kahlbaum in Berlin, von wo wir es gleichfalls vollkommen rein erhielten.

Um sicher zu sein, alles Chlor eliminiren zu können, wandten wir stets einen grossen Ueberschuss von Natrium an; während 70 Gr. des Chlorproductes etwa 37 Gr. Natrium bedürfen, verwendeten wir stets 55 Gr. Natrium auf die erwähnte Menge Chloräthylenchlorür.

Der Apparat wurde so construirt, dass das entweichende Gas zunächst eine lange, aufwärts gerichtete, gut abgekühlte Glasschlange durchstreifen musste und dann in eine mit Brom angefüllte Kugelhöhre trat. Beim Zufügen von Chloräthylenchlorür zu fein zerschnittenem, unter absolutem Aether sich befindlichem Natrium erfolgt schon bei

gewöhnlicher Temperatur eine so starke Einwirkung, dass abgekühlt werden muss. Es entweicht ein mit stark leuchtender Flamme brennendes Gas, von unangenehmem Geruch, dass sich in allen seinen Eigenschaften als Acetylen zu erkennen gab. Dasselbe reducirte Permanganatlösung; in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung entsteht sofort ein rother, explosiver Niederschlag von Diacetylenkupferoxyd; die analoge explosive Silberverbindung erhielten wir beim Einleiten des Gases in ammoniakalische Silbernitratlösung.

In dem Bromrohr schied sich eine schwere, ölartige Flüssigkeit ab; dieselbe war nach dem Behandeln mit verdünnter Kalilauge, Wasser und Austrocknen mittelst Chlorcalciums völlig farblos und destillirte zwischen 126 und 134° über; dieselbe ergab sich als Aethylendibromür (Siedep. = 129°). Zur Bestätigung führten wir eine Brombestimmung aus:

	$C_2H_4Br_2$ verlangt.	Gefunden.
Br	85.09	84.60.

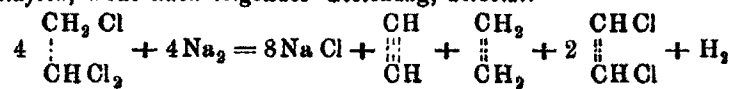
Der Kolbeninhalt wurde wieder auf dem Wasserbade abdestillirt und da es uns niemals gelang, die oben erwähnte krystallinische Masse nach Abdunstenlassen des Aethers zu erhalten, so wurde derselbe bei Seite gestellt, wo dann, einige Wochen nachher, die weisse Masse sich wieder gebildet hatte. — Dieselbe bildet nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen über Schwefelsäure ein weisses, sehr leichtes, etwas elektrisches Pulver; einmal verwandelte sich dasselbe in eine hornartige Masse. Die Analysen des Produktes verschiedener Operationen ergaben folgende Zahlen:

					$(C_2H_2Cl_2) \times$ verlangt
C	—	25.8	25.52	25.54	24.74
H	2.5	3.5	2.86	2.98	2.06
Cl	70.20	70.5	71.70	71.46	73.19
		99.8	100.08	99.98.	

Diese Zahlen führen unbedingt zu dem Atomverhältniss 2 Kohlenstoff, 2 oder 3 Wasserstoff und 2 Chlor. Würde das erwähnte Crotonylen sich gebildet haben, so müsste der Körper das Tetrachlorür  $C_4H_6Cl_4$  desselben sein, dieses würde aber jedenfalls höher als 35 bis 40°, der Temperatur, bei welcher die ätherische Lösung übergeht, sieden und müsste sich ausserdem sofort von dem Aether trennen lassen. Der Umstand, dass der Körper sich erst nach geraumer Zeit bildet, lässt jedoch sofort den Gedanken an eine stattgehabte Umlagerung oder Polymerisirung einer bei niedriger Temperatur siedenden Substanz aufkommen und eine solche haben wir in dem Dichloräthylen, das bekanntlich bei 37° siedet und bei längerem Aufbewahren sich in eine weisse, feste, völlig unlösliche Modification verwandelt. Die Entstehung desselben aus Chloräthylenchlorür hat nichts Auffallendes, nur sind die von uns erhaltenen Zahlen nicht hinreichend genau, um

die Identität unseres Körpers mit Dichloräthylen völlig zu beweisen; sie zeigen aber zur Genüge, dass letzteres jedenfalls vorliegen muss. Da die Analyse stets mit grosser Genauigkeit ausgeführt wurde, so kann die Differenz nur in Unreinheit der Substanz ihre Erklärung finden; von mechanisch beigemengten Unreinlichkeiten kann keine Rede sein, da wir mit grösster Gewissenhaftigkeit jeden Umstand vermieden, welcher dazu eine Veranlassung hätte geben können. Bei der völligen Unlöslichkeit des Körpers in Lösungsmitteln, bei seiner Zersetzung in höherer Temperatur ist es jedoch erklärlich, wenn seine Reindarstellung uns bisher noch nicht gelang.

Nach dem Vorstehenden ergibt sich nun, dass das Monochloräthylenchlorür mit Natrium sich in Acetylen, Aethylen und Dichloräthylen, wohl nach folgender Gleichung, zersetzt:



Es liegt uns noch ob, die Entstehung von Wasserstoff nachzuweisen, womit wir beschäftigt sind.

Es steht diese Zersetzung im Einklange mit derjenigen, welche Fuchs beim Bromvinyl mit Natrium beobachtete, das sich in Acetylen und Aethylen umsetzt; ferner befindet sie sich in Uebereinstimmung mit einer von Kutscheroff<sup>1)</sup> beobachteten Reaction: dass man bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat auf Bromvinyl Essigäther und Acetylen erhält.

Lausanne, im Juli 1877.

### 379. Werigo u. Melikoff: Ueber Bichlorpropionsäure aus Glycerinsäure.

(Im Auftrage des Hrn. Werigo in Odessa, übersendet durch J. Wislicenus.)  
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Die Darstellung der Bichlorpropionsäure aus ihrem Ester und durch Zersetzen des Glycerinsäure-Chloranhydrides mit Wasser gelingt nicht. Lässt man das Chloranhydrid an feuchter Luft zerfliessen, so resultirt eine zähe, in Wasser nur sehr allmählig sich lösende Masse. Die wässerige Lösung giebt an Aether eine syrupförmige Substanz ab, welche nicht zum Krystallisiren zu bringen ist.

Sehr leicht gelangt man indessen zum Ziele, wenn man das Chloranhydrid der Glycerinsäure zunächst durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung in Chloracrylsäure verwandelt und die aus dem Kaliumsalze abgeschiedene, bei 64—65° schmelzende Säure mit Salzsäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1684.

in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100° erwärmt. Aether entzieht der erhaltenen Flüssigkeit eine krystallinische Säure, deren Schmelzpunkt nach vollständiger Reinigung bei 50° liegt und welche bei der Elementaranalyse die für Dichlorpropionsäure berechneten Zahlen liefert. Von der Chloracrylsäure unterscheidet sie sich auch durch gänzlich fehlendes Geruch. Der aus unserer Dichlorpropionsäure bereitete Aethyläther siedet zwischen 183° und 184°, ist also mit demjenigen identisch, welchen der eine von uns in Gemeinschaft mit Okalitsch und Werner direct aus Glycerinsäure-Chloranhydrid darstellte.

Wir haben unsere Dichlorpropionsäure mit derjenigen verglichen, welche durch Oxydation des Chlorhydrins  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  entsteht. Henry ging von dem Additionsprodukte des Allylchlorürs und der unterchlorigen Säure aus und erhielt eine bei 50° schmelzende Säure, deren Aethylester jedoch bei 150°, also mehr als 30° unterhalb der von uns beobachteten Temperatur, sieden soll. Wir stellten Dichlorpropionsäure durch Oxydation von Allylalkoholdichlorid dar. Sie schmilzt bei 50° und liefert einen Aethyläther, der bei 183° bis 184° siedet, so dass die Henry'sche Angabe wohl auf einem Irrthum beruhen muss, wenigstens wenn beide Chlorhydrine, wie angenommen wird, identisch sind.

Die Identität der Dichlorpropionsäure aus Glycerinsäure und aus Allylalkoholdichlorid ergibt sich noch daraus, dass beide die gleiche, bei 64°—65° schmelzende  $\beta$ -Chloracrylsäure liefern, deren Schmelzpunkt wir gegen Wallach aufrecht erhalten müssen.

### 380. Robert Schiff: Zur Constitution des Pyrrols.

(Eingegangen am 23. Juli.)

Vor Kurzem<sup>1)</sup> sprach ich die Absicht aus, das Pyrrol in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen, um mich zu überzeugen, ob in demselben, wie dies die von mir als wahrscheinlich betrachtete Formel verlangt, wirklich eine Imidgruppe und nur eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome vorhanden sei. In den folgenden Zeilen erlaube ich mir, das bis jetzt Gefundene der Gesellschaft vorzulegen.

Schon vor längerer Zeit gelang es Lubavin<sup>2)</sup>, durch Einwirkung von  $\text{J C}_2\text{H}_5$  auf Potassiumpyrrol ein Aethylpyrrol darzustellen, ohne dass er jedoch die Ueberzeugung aussprach, dass die Aethylgruppe wirklich an den Stickstoff getreten sei, indem er es für nicht unmöglich hält, dass das Kalium in dem Pyrrol in ähnlicher Weise Stellung

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1193.

<sup>2)</sup> Zeitschrift f. Chemie V, 899.

genommen habe, wie dies das Natriumatom in dem Essigäther that. Einige Jahre später erzielte Köttwitz <sup>1)</sup> ein sogenanntes Phenylpyrrol, indem er schleimsaures Anilin der trockenen Destillation unterwarf und Herr Chichester A. Bell <sup>2)</sup> stellte eine Verbindung von der Zusammensetzung des Aethylpyrrols dar durch Zersetzung des schleimsauren Aethylamins. Es ist jedoch wohl zu bemerken, dass das Aethylpyrrol dieses Letzteren und das von Lubavin aus dem Pyrrol erhaltene grosse Verschiedenheiten zeigen, also möglicherweise nur isomer sein könnten. Wenn auch die Eigenschaften des Aethylpyrrols Bell's derartige sind, dass sie die Annahme eines am Stickstoff gelegenen, noch disponibeln Wasserstoffatoms ausschliessen, so scheint mir dennoch, als ob die Existenz jenes Aethylpyrrols durchaus keine Beweiskraft für das Vorhandensein einer Imidgruppe im Pyrrole selbst habe, und zwar einfach deshalb, weil es durch trockene Destillation des schleimsauren Aethylamins, nicht aber durch directe Substitution in dem Pyrrol erhalten wurde, um so mehr, als das direct dargestellte Aethylpyrrol Lubavin's von demjenigen Bell's ziemlich bedeutend verschieden zu sein scheint. Einen ganz ähnlichen Fall finden wir in dem langen Streite betreffs der Constitutionsformel des Cyanamids. Obwohl schon seit langer Zeit nachgewiesen worden war, dass bei Einwirkung von Chloreyan auf Diaethylamin eine Verbindung von der Zusammensetzung des Diaethylecyanamids entstehe, so wurde dennoch jenem Versuche jede Beweiskraft für die Amidformel des Cyanamids abgesprochen, bis es gelang <sup>3)</sup>, ausgehend vom Cyanamid, jenes Diaethylecyanamid darzustellen.

In einem analogen Falle befinden wir uns auch heute, so dass, um zu einer begründeten Ansicht über die Bindungsart des Stickstoffatoms im Pyrrol zu gelangen, es unumgänglich nothwendig ist, vom Pyrrol selbst ausgehend, dasselbe in Substitutionsprodukte umzuwandeln, welche eine Entscheidung in der angedeuteten Richtung erlauben.

Chloroform und alkohol. Kali, Aldehyde, Senföle und Schwefelkohlenstoff sind ohne Einwirkung auf Pyrrol.

#### Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Pyrrol.

Bildung von Acetylpyrrol. Erhitzt man ein Gemisch von Pyrrol (Siedepunkt 133) und Acetanhydrid während einiger Stunden am aufsteigenden Kühler, so erhält man eine dunkle Flüssigkeit, aus welcher sich auch bei längerem Stehen nichts ausscheidet. Dieselbe wurde in viel Wasser eingegossen und die wässerige Lösung mit Soda neutralisirt. Hierbei scheidet sich ein pechschwarzes Harz aus, welches

<sup>1)</sup> Journal f. pract. Chemie (2) VI, 136.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 935.

<sup>3)</sup> Diese Berichte X, 425.

durch Lösen in Aether von der wässrigen Flüssigkeit getrennt wurde und nach Entfernung des Aethers im Wasserdampfstrom der Destillation unterworfen wurde. Die hierbei übergelassenen gelblichen Destillate scheiden bisweilen bei längerem Stehen zolllange Nadeln einer neuen Verbindung aus, welche man jedoch besser in der Weise gewinnt, dass man die vereinigten Destillate einer mehrmaligen Extraction mit Aether unterwirft. Nach Verdunsten des Aethers scheiden sich sehr schöne, farblose Nadeln des gesuchten Acetylpyrrols aus. Dieselben werden abermals in reinem Aether gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und nach der Filtration der Aether bei gewöhnlicher Temperatur verjagt. Die so erhaltene Verbindung besitzt ein wahrhaft überraschendes Krystallisationsvermögen, welches das der in dieser Beziehung rühmlichst bekannten Nitrolsäure noch übertrifft. Das Acetylpyrrol schmilzt bei  $90^{\circ}$  C., ohne sich dabei zu zersetzen. Von warmer verdünnter Kalilauge wird es in Essigsäure und Pyrrol gespalten. Die Analyse dieses Produktes ergab:

	Berechnet für $C_4 H_4 N C_2 H_3 O$ .	Gefunden.
C	66.04 pCt.	66.16 pCt.
H	6.46 -	6.46 -
N	12.84 -	13.14 -

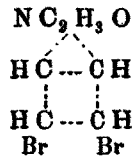
Es ist leicht löslich im Wasser, Alkohol und Aether.

Ein zweites Wasserstoffatom ist am Stickstoff nicht mehr vorhanden; denn Natrium und Kalium in absolut aetherischer Lösung sind ohne Einwirkung, ebenso erleidet es durch  $J C_2 H_5$  keine Veränderung. Salpetrige Säure kann man in diesem Falle zur Constatirung der Imidgruppe nicht anwenden, da dieselbe das Pyrrol in unerquickliche, harzige Produkte verwandelt. Nichtsdestoweniger scheint es mir durch das hier Mitgetheilte erwiesen, dass man das Pyrrol als eine Imidbasis anzusprechen habe.

#### Einwirkung von Brom auf Acetylpyrrol.

Bildung von Dibromacetylpyrrol. In eine Lösung von Acetylpyrrol in Eisessig wurden langsam zwei Aequivalente Brom eingetragen. Das Brom verschwand sofort in der Flüssigkeit, welche sich einigermassen bei der Reaction erwärmt. Mehr als 2 Atome Brom auf ein Molekül Acetylpyrrol werden nicht absorbirt und muss daher ein Ueberschuss vermieden werden; denn ein solcher wirkt bei dem späteren Eingiessen in kaltes Wasser stark oxydirend und somit zersetzend auf das schon gebildete Produkt ein. Verdünnt man die essigsäure Lösung mit Wasser, so scheidet sich eine weisse, flockige Verbindung aus, welche zur weiteren Reinigung in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt wurde.

Die Verbindung zeigte den der Formel



entsprechenden Bromgehalt.

	Berechnet.	Gefunden.
Br	59.48 pCt.	59.86 pCt.

Die vom Acetyl- und Bibromacetylpyrrol sich ableitenden Derivate werde ich in einer späteren ausführlicheren Mittheilung beschreiben, in welcher ich auch auf die Discussion der bis jetzt aufgestellten Formeln für die Gruppe „Furfur“ sowohl, als auch auf ihre Beziehungen zu anderen Verbindungen als Meconsäure und Pyromeconsäure einzugehen gedenke.

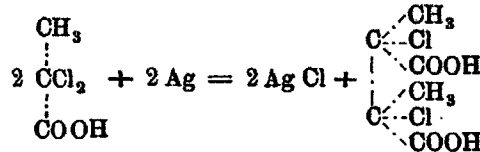
Rom, Istituto chimico, 19. Juli 1877.

**381. H. Beckurts u. E. Otto: Vorläufige Mittheilung über das Verhalten der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure gegen molekulares Silber.**

(Aus dem Laboratorium des Polytechnikums [Collegium Carolinum] zu Braunschweig.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Lässt man auf je ein Molekül im Benzol gelöster  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure (aus  $\alpha$ -Dichlorpropionitril<sup>1)</sup> ein Atom sogen. molekularen Silbers einwirken, so erhält man eine aus Wasser in grossen wasserhellen quadratischen Formen krystallisirende, bei 185° C. schmelzende Säure von der Zusammensetzung einer Dichloradipinsäure<sup>2)</sup>. Die Säure, deren Entstehung sich durch die Gleichung:



erklären lässt, wird durch Wasserstoff *in statu nascendi* (Natriumamalgam) in eine bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssige, chlorfreie Säure übergeführt und scheint demnach kein Substitutionsprodukt der gewöhnlichen durch Kochen der Sebacinsäure mit Salpetersäure, und

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte IX, 1593, 1876 und X, 264.

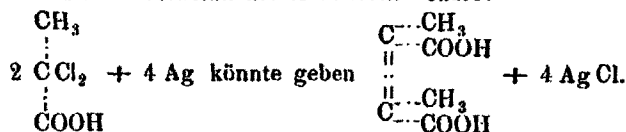
<sup>2)</sup>

	Berechnet für $\text{C}_6 \text{H}_8 \text{Cl}_2 \text{O}_4$ .	Gefunden.	
C	33.5 pCt.	33.3	33.3 pCt.
H	3.7 -	3.8	4.0 -
Cl	33.0 -	33.1	- -



aus der  $\beta$ -Jodpropionsäure beim Erhitzen mit fein vertheiltem Silber, sowie durch Einwirkung von nascerendem Wasserstoff auf Hydromuconsäure entstehenden Adipinsäure zu sein.

Bei Einwirkung von 2 Atomen Silber auf je 1 Molekül  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure resultirt eine dickflüssige, vermuthlich der Reihe der Säuren  $C_nH_{2n-4}O_4$  angehörende mit der Hydromuconsäure ( $C_6H_8O_4$ ) identische oder wahrscheinlicher isomerische Säure:



Die nähere Untersuchung dieser Säuren behalten wir uns vor.

**382. J. Piccard: Ueber das Cantharidin und ein Derivat desselben.**  
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Ausser den physiologischen Wirkungen, den physikalischen Eigenschaften und der empirischen Formel  $C_5H_6O_2$  weiss man über das Cantharidin kaum mehr, als dass es sich zu Basen wie eine Art Anhydrid von sehr schwacher Acidität verhält.

Unter einigen von mir angestellten Versuchen etwas weiter in die chemische Kenntniss dieses interessanten Körpers zu dringen, will ich nur zwei, die ein positives Resultat hatten, heute mittheilen.

1) Drei von Hrn. F. Krafft bereitwilligst ausgeführte Dampfdichtebestimmungen nach der V. Meyer'schen Methode — bei welchem Anlass es sich zeigte, dass das reine Cantharidin die Temperatur des siedenden Schwefels ohne Zersetzung erträgt — haben ergeben: 6.36, 6.60 und 6.41. Die gewöhnlich angenommene Molekularformel, welche zur Dampfdichte 3.38 führt, muss daher zu  $C_{10}H_{12}O_4$  verdoppelt werden.

Im Uebrigen stimmen meine Elementaranalysen mit denjenigen von Regnault, Lavini und Sobrero vollkommen überein. Dagegen habe ich die von Dragendorff und Masing beschriebenen salzartigen Verbindungen des hypothetischen Cantharidinsäurehydrates nicht analysirt und muss mich daher vor der Hand jeden Urtheils darüber enthalten.

Ich füge hier nur gelegentlich bei, dass ich übereinstimmend mit allen älteren Angaben Erweichung bei  $210^\circ$ , vollständige Schmelzung bei  $218^\circ$  (corrigirt) beobachtet habe, und dass ich nicht weiss, ob die Angabe von  $250^\circ$ , die sich in einigen Lehrbüchern findet (Richter, Fittig, Wislicenus, Schorlemmer) auf einem Druckfehler oder auf neueren mir unbekanntem Bestimmungen beruht.

2) Durch Jodwasserstoffsäure wird das Cantharidin in einen neuen mit scharf ausgeprägten Eigenschaften begabten Körper umgewandelt, den ich im Folgenden Cantharsäure nennen werde.

Die Einwirkung wird am besten — nicht des Druckes, sondern der sauren Dämpfe wegen — in zugeschmolzener Glasröhre bei 100° vorgenommen; sie erfordert je nach Concentration der Jodwasserstoffsäure (1.9 oder 1.7) drei bis acht Stunden. Jedenfalls muss darauf gesehen werden, dass etwas Cantharidin unangegriffen zurückbleibt. Der Röhreninhalt wird alsdann zur Verjagung des überschüssigen Jodwasserstoffs auf dem Wasserbade soweit als möglich zur Trockne eingedampft und mit kalter Ammonflüssigkeit behandelt, welche das unzersetzte Cantharidin grösstentheils zurücklässt, alles andere mit der grössten Leichtigkeit auflöst. Versetzt man die so erhaltene Lösung mit Salz- oder Salpetersäure, so wird zunächst ein öliger, durch etwas Jod braun gefärbter Körper ausgeschieden, den man mechanisch beseitigt, und nach einigen Stunden krystallisirt die neue Cantharsäure in hübschen, aber noch stark verunreinigten Nadeln heraus. Anstatt deren Abscheidung abzuwarten, ist es zweckmässiger die saure Lösung gleich mit etwas Silbernitrat und Bleiacetat zu versetzen und nach Filtration mit Schwefelwasserstoff auszufällen; die überdies noch mit etwas Thierkohle geschüttelte Flüssigkeit ist dann farblos und liefert nach dem Eindampfen ein viel reineres Produkt. Dasselbe wird scharf getrocknet, mit Benzol ausgekocht, welches das Oel aufnimmt, wiederum mit Thierkohle, Schwefelblei und nach dem Umkrystallisiren nochmals mit Benzol behandelt. Bei diesem Reinigungsverfahren steigt der anfangs unter 100° liegende Schmelzpunkt rasch in die Höhe und bleibt definitiv bei 278° (corr.) stehen. Ausbeute circa 50 pCt. des angewandten Cantharidins.

Abgesehen vom höheren Schmelzpunkt unterscheidet sich die neue Cantharsäure vom ursprünglichen Cantharidin durch ihre Löslichkeit in Wasser (sie erfordert davon circa 12 Theile in der Siedehitze und 120 in der Kälte) und andererseits durch ihre Unlöslichkeit in Benzol. Sie ist in Alkohol ausserordentlich leicht, in Aether schwer löslich. Ihre Lösung in Glycerin zeigt, auf die Haut gebracht, keine blasenziehende Wirkung.

Die Cantharsäure krystallisirt wasserfrei und kann bei vorsichtiger Erhitzung im Capillarröhrchen vollkommen unzersetzt geschmolzen werden; wenn sie rein ist, erstarrt sie darin beim geringsten Abkühlen sogleich krystallinisch. Bei der Temperatur des siedenden Schwefels wird sie dagegen zersetzt unter Verflüchtigung einer klaren, aromatischen Flüssigkeit. Diese letztere Erscheinung, welche dem Cantharidin abgeht, dürfte über die Constitution dieser Körpergruppe Aufschluss verschaffen und soll womöglich weiter verfolgt werden.

Ein weiterer Punkt, wodurch sich beide Körper in auffallender

Weise unterscheiden, ist ihr Verhalten gegen Basen. Cantharidin löst sich in Alkalien nur mit ausgesprochener Trägheit auf und wird durch die schwächsten Säuren daraus abgeschieden. Der neue Körper hingegen ist eine sehr starke Säure, sogar eine der stärksten organischen Säuren. Sie löst sich in Alkalien, Erdalkalien und Ammon augenblicklich auf und neutralisirt sie vollkommen; die Neutralität der Flüssigkeit ist mittelst Lackmus ebenso scharf wie an Oxalsäure zu beobachten. Sie zersetzt die Carbonate unter Aufbrausen. Durch Essigsäure wird sie entweder nicht oder nur sehr unvollkommen aus ihren Salzen abgeschieden.

Ihre Salze enthalten nicht wie diejenigen des Cantharidins 2 Atome Metall auf 10 Atome Kohlenstoff, sondern nur Eins, und die Verbindung findet unter Ausschluss von Wasser statt, die Cantharsäure ist also ein einbasisches Hydrat. (Siehe weiter unten die Zusammensetzung des Baryt- und des Bleisalzes.)

In einem Punkte aber sind Cantharidin und Cantharsäure identisch, nämlich in ihrer Elementarzusammensetzung: sie sind isomer im weiteren Sinne des Wortes. Zwei unter verschiedenen Umständen ausgeführte Verbrennungen der neuen Säure gaben im Mittel:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_{10}H_{11}O_4$ .
C	61.13	61.22
H	6.18	6.12
O	(32.69)	32.66.

Die Salze der Alkalien, welche sehr leicht löslich sind, entsprechen der Formel  $C_{10}H_{11}O_3 \cdot OM$ .

Eine Titration der Cantharsäure mit Barytwasser und Lackmus führte scharf zum Aequivalentgewicht 196 (krystallisirte Oxalsäure = 63). Das Salz ist ebenfalls löslich.

Damit ganz übereinstimmend ist die Zusammensetzung des Bleisalzes. Dasselbe entsteht nach dem Erkalten zusammengemischter heisser Lösungen von cantharsaurem Ammon und essigsäurem Blei in Form langer Nadeln. Dieselben wurden aus essigsäurehaltigem, heissem Wasser umkrystallisirt. Sie enthalten Krystallwasser, welches unter Verwitterung, zum Theil schon an trockener Luft, vollständig erst gegen  $120^\circ$  entweicht.

	Gefunden.	Berechnet nach $2(C_{10}H_{11}O_3 \cdot O)Pb$ .
C	40.28	40.20
H	3.84	3.69
Pb	34.17	34.67
O	(21.71)	21.44

Ueber die neue Säure, sowie über das Cantharidin selbst, hoffe ich später — sofern das kostspielige Material es zulässt — Weiteres mittheilen zu können.

Basel, Universitäts-Laboratorium, 6. Juli 1877.

## 383. J. D. van der Plaats: Ueber die untersalpetrige Säure.

(Auszug aus dessen Inaugural-Dissertation.)

(Eingegangen am 16. Juli.)

Im Jahre 1871 hat E. Divers<sup>1)</sup> Untersuchungen mitgetheilt über die Produkte der Einwirkung von Natriumamalgam auf Alkalinitrate. Er erhielt dadurch eine Flüssigkeit, die mit Essigsäure neutralisirt, durch Silbernitrat einen gelben Niederschlag gab. Divers behauptete, dieser Körper habe die Zusammensetzung  $\text{AgNO}$ . Die angeführten Analysen ergeben jedoch im Durchschnitt 1 pCt. Ag weniger, als jene Formel verlangt. Diese Verbindung war also noch nicht rein, was Divers selber zugesteht. Besagter Chemiker hat von diesem Körper einige Eigenschaften festgestellt<sup>2)</sup>, die Untersuchung, seinem Versprechen entgegen, aber nicht weiter fortgesetzt.

Folgendes ist eine erste Mittheilung über die Resultate einer eingehenderen Untersuchung dieses Gegenstandes, welche ich auf Anrathen des Herrn Prof. E. Mulder unternommen habe.

Darstellung des untersalpetrigsauren Silbers. Etwa 40 Gr. Kaliumnitrit werden im dreifachen Gewichte Wassers gelöst. Die Lösung wird mit Natriumamalgam (am besten 1 Th. Natrium auf 30 Th. Quecksilber) in Portionen von 5 Gr. versetzt. Die Einwirkung ist heftig; unter starker Gasentwicklung<sup>3)</sup> wird das Natrium oxydirt. Man kühlt mit kaltem Wasser ab, um die Reduction zu mässigen, und setzt Amalgam zu, bis es nicht mehr oxydirt wird. Die erhaltene, stark alkalische Flüssigkeit wird mit Essigsäure neutralisirt, und sodann mit Silbernitrat gefällt. Der entstandene Niederschlag ist ein Gemenge von Silberacetat und Silberhyponitrit; das Erste wird unter dem Einfluss des Lichtes bald zersetzt. Wenn man also den Niederschlag nachher mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so bleibt Silberoxyd zurück, und löst sich nur das untersalpetrigsaure Silber, welches aus seiner Lösung durch Neutralisation mit Ammon als ein schön gelbes Pulver gefällt wird.

Mit 40 Gr. Kaliumnitrit erhält man auf diese Weise etwa 6 Gr. Silbersalz, also noch nicht  $\frac{1}{10}$  der theoretischen Menge. Versuche, durch andere Reductionsmittel oder auf anderem Wege untersalpetrigsaure Salze zu erhalten, blieben bis jetzt erfolglos.

<sup>1)</sup> Proc. Roy. Soc. London. Vol. XIX, p. 426. Diese Berichte IV, S. 481.

<sup>2)</sup> Divers hat ebenfalls die Reactionen der durch Amalgam reducirten Lösung von Kaliumnitrat geprüft, in dem Falle, wo alles freie Alkali darin genau durch Essigsäure gebunden worden war. Für die Kenntniss der untersalpetrigen Säuren sind diese Reactionen aber ohne Werth, da dieselbe in mancher Hinsicht ein von diesen Angaben ganz abweichendes Verhalten zeigt.

<sup>3)</sup> Das entweichende Gas ist ein Gemenge von ungefähr 40 pCt. Stickstoff und 60 pCt. Stickstoffoxydul. Es enthält keinen Wasserstoff. — P. de Wilde: Bull. del'Acad. Roy. de Belgique. 2. Série. 1868. T. XV, p. 560. — Stas: Ebendas. p. 526.

Der auf die oben beschriebene Weise erhaltene Körper besitzt nach nochmaliger Reinigung durch Lösen in verdünnter Salpetersäure die Formel  $\text{AgNO}$  (oder ein Vielfaches derselben), wie die Resultate der Analysen beweisen.

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	78.26	78.18; 78.31; 78.23; 78.33; 78.29; 78.15
N	10.14	10.31 10.04 10.36
O	12.60	
	<u>10.00</u>	

**Eigenschaften des untersalpetrigsauren Silbers.** Dasselbe ist ein amorpher, nicht hygroskopischer Körper von blassgelber Farbe, der durch das zerstreute Licht nicht zersetzt wird. Es ist unlöslich in Wasser. Das Silbersalz erträgt eine Wärme von  $100^{\circ}$  ganz gut; auch wenn es sich auf dem feuchten Filtrum befindet. Es kann mit Wasser ohne Zersetzung gekocht werden. Oberhalb  $110^{\circ}$  zersetzt es sich, wahrscheinlich unter Bildung von Silbernitrat. Beim Glühen hinterlässt die Verbindung nur reines Silber. Bei raschem Erhitzen auf etwa  $150^{\circ}$  explodirt sie unter Entwicklung brauner Dämpfe.

Verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure lösen es leicht; durch Neutralisation wird das Silbersalz wieder vollständig gefällt. Kohlensäure zersetzt es nicht, Natronlauge greift es erst bei  $70^{\circ}$  an. Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff und kochende Essigsäure machen die untersalpetrige Säure frei. Am leichtesten erhält man die freie untersalpetrige Säure durch Zersetzung des Silbersalzes mit Salzsäure. Man versetzt das feuchte Salz, in Wasser fein vertheilt, mit soviel Salzsäure, dass noch ein geringer Ueberschuss der Silberverbindung nicht angegriffen wird. Die von den unlöslichen Silbersalzen abfiltrirte Flüssigkeit ist klar und farblos wie Wasser, doch von stark saurer Reaction. Sie enthält weder Silber noch Chlor. Mit Silbernitrat giebt sie einen gelben Niederschlag, der durch Hinzufügung von Ammon stärker wird. Die Flüssigkeit ist also eine wässrige Lösung der untersalpetrigen Säure. Diese Lösung ist ziemlich beständig; sie kann ohne Zersetzung selbst mit Essigsäure und Salpetersäure gekocht werden. Sie färbt Jodkalium-Stärke blau und reducirt Chamäleonlösung. Allmählig zersetzt sie sich, und nach ein oder zwei Wochen ist nur noch eine Spur Säure übrig geblieben, und die Flüssigkeit reagirt fast neutral. Silbernitrat giebt sodann keinen Niederschlag mehr, Ferrosulfat keine Braunfärbung. Wahrscheinlich zerstezt sich die untersalpetrige Säure demnach in Stickstoffoxydul und Wasser:



Die freie untersalpetrige Säure und ihr Silbersalz werden durch concentrirte Schwefelsäure in Wasser und reines Stickstoffoxydul zersetzt. Durch viele gasometrische Analysen wurde diese Thatsache

festgestellt. Damit ist bewiesen, dass der untersalpetrigen Säure die Formel  $\text{HNO}$  zukommt.

Andere Salze als das Silbersalz habe ich noch nicht in festem Zustande erhalten. Das Natrium- und das Ammonium-Salz existiren in Lösung, oxydiren sich aber leicht.

Ueber die Structur der untersalpetrigen Säure und ihrer Salze sind ausgedehnte theoretische Betrachtungen anzustellen. Die Hauptfrage ist, ob das Wasserstoffatom am Sauerstoff oder unmittelbar am Stickstoff angelagert ist, m. a. W. ob die Formeln der besprochenen Verbindungen sind: .

$\text{H---O---N}$  und  $\text{Ag---O---N}$  oder  $\text{H---N=O}$  und  $\text{Ag---N=O}$

Die bis jetzt bekannten Thatsachen reichen noch nicht hin, diese Frage zu beantworten.

Utrecht, Mai 1877.

#### 384. Otto N. Witt: Ueber einige neue Farbstoffe.

(Eingegangen am 6. August.)

Die Notiz des Hrn. A. W. Hofmann auf S. 1378 des letzten Heftes dieser Berichte veranlasst mich auch heute, mit einigen geschichtlichen Daten die Mittheilungen des Hrn. Verfassers zu ergänzen.

Im Anschluss an das Chrysoidin und dessen Verwandte habe ich die hydroxylierten Azokörper mit Rücksicht auf ihre färbenden Eigenschaften studirt und um ihrer Unlöslichkeit in Wasser zu begegnen, speciell die von ihnen sich ableitenden Sulfosäuren ins Auge gefasst. Im October vorigen Jahres sandte ich ein Muster eines hydroxylierten, sulfonirten Azobenzols unter dem Namen: „Jaune acide“ an meinen Freund Hrn. Nölting in Lyon und erbat mir seine Ansicht über dessen Anwendbarkeit für die Seidenfärberei. Durch den erhaltenen Bescheid ermuthigt, habe ich meine Arbeit fortgesetzt und seit dem Frühling dieses Jahres findet sich unter den Fabrikationsprodukten der Firma Williams Thomas & Dower eine ganze Reihe neuer Orange-farbstoffe, welche als Sulfosäuren hydroxyliert und amidirter Azokörper unter dem Namen „Tropaeoline“ dem Färber vortreffliche Dienste leisten. Ihre Fabrikation, bis jetzt nur in mässigem Maassstabe betrieben, ist in rascher Entfaltung begriffen.

Gleichzeitig und in jeder Beziehung unabhängig hat die Firma Poirrier in Paris den Gegenstand bearbeitet und ihr gebührt das Verdienst, einige der schönen Derivate des Naphtols zuerst auf den Markt gebracht zu haben. Aus dieser Quelle scheint mir auch das Produkt zu stammen, dessen Untersuchung Hr. Hofmann veröffentlicht, obgleich er vor einiger Zeit in diesen Berichten die Absicht ausgesprochen hat, dies Gebiet der Azofarbstoffe dessen bisherigen Bearbeitern zu überlassen.

Ich erlaube mir noch hinzuzufügen, dass die wissenschaftliche Bearbeitung der von mir dargestellten Farbstoffe ebenso wie seinerzeit die des Chrysoidins fast ganz fertig liegt und ich richte an alle Theoretiker nochmals die Bitte, bei der Wahl ihrer Themata womöglich zu berücksichtigen, ob nicht durch die Bearbeitung derselben ihren in der Technik beschäftigten Fachgenossen ein directer und empfindlicher Schaden erwächst.

Star Chemical Works, Brentford bei London, 2. August 1877.

**385. Ferd. Fischer: Ueber die Zusammensetzung der aus einem Potascheofen entweichenden Rauchgase.**

(Eingegangen am 23. Juli.)

Hr. Seyberth<sup>1)</sup> berichtet, dass er statt der Zinnhähne beim Orsat'schen Apparate solche aus Rothguss anwende. Wie bereits früher<sup>2)</sup> angegeben, habe ich die Zinnhähne ebenfalls verworfen und das ganze Hahnrohr aus Glas anfertigen lassen. Dasselbe ist billiger als aus Metall, die Hähne schliessen dicht und erleichtern das Arbeiten mit dem Apparate ungemein.

Um das Verstopfen des Hahnrohres mit Russ oder Flugstaub zu vermeiden, habe ich vor dem Apparat ein mit feuchter Watte gefülltes U-Rohr eingeschaltet; dadurch wird auch sicher erreicht, dass die angesogenen Gase vollkommen mit Wasserdampf gesättigt sind.

Den untern Theil der Glasbürette von 0 bis 30 Cc. habe ich enger herstellen und in 0.2 Cc. theilen lassen, so dass man mit Leichtigkeit Zehntelprocente ablesen kann.

Die nachfolgenden Versuche wurden mit gütiger Erlaubnis des Hrn. Director R i c h a r t z an dem bereits früher<sup>3)</sup> beschriebenen Ofen zur Gewinnung von Potasche aus Wollschweisslaugen in Döhren gemacht. Der Ofen war beim ersten Versuch (Tabelle I) seit 6 Uhr Morgens gefeuert, die letzte Lauge um 9 Uhr in den Calcinirofen eingelassen; die zweite Versuchsreihe (Tabelle II) wurde 8 Tage später gemacht.

Wie die in den Tabellen angegebene Zusammensetzung der Rauchgase zeigt, findet sich auch hier wie im Sodaofen<sup>4)</sup> selten Kohlenoxyd, trotz der stark russenden Flamme; nur wenn die Wollfette in voller Glut sind verschwindet der Sauerstoff, auch bei offenen Feuerthüren, oft vollständig und es tritt etwas Kohlenoxyd auf.

Ausführliche Mittheilungen über diese Versuche und über die Zusammensetzung und Temperatur der Verbrennungsgase aus Ziegelöfen, Cupolöfen, Dampfkesselfeuerungen u. s. w. werden in Dingler's pol. Journ. folgen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 375.

<sup>2)</sup> Dingler's pol. J. 1876, Bd. 221, 470.

<sup>3)</sup> Dingler's pol. J. 1875, Bd. 218, 484.

<sup>4)</sup> Diese Berichte IX, 1558.

Tabelle I.

Zeit	Kohlendioxyd	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Stickstoff	Bemerkungen
9.20	6.5	—	13.7	79.8	Thür zum Aschenfall offen, Feuerthür mangelhaft geschlossen
9.35	5.4	—	14.8	79.8	
9.40	8.6	—	12.1	79.3	Feuerthür geschlossen
9.50	4.8	—	16.0	79.2	
10	6.8	—	13.6	79.6	kurz nach dem Schüren
10.11	7.7	0.4	11.9	80.0	unmittelbar nach dem Aufwerfen der Kohlen; Temperatur der in den Fuchs abgehenden Gase 145°
10.34	8.4	—	11.4	80.2	unmittelbar nach dem Aufwerfen der Kohlen
11	9.0	—	10.6	80.4	Temperatur der abgehenden Gase 163°
11.10	12.1	0.8	6.6	80.5	unmittelbar nach dem Aufwerfen von Kohlen; Temperatur der abgehenden Gase 235°
12.12	10.4	—	6.8	82.8	die der Feuerbrücke zunächst liegenden Fetttheile fangen an zu brennen
12.25	11.1	—	6.4	82.5	
12.35	12.1	—	6.5	81.4	eine Luftzuführungsklappe geöffnet
12.45	11.9	—	5.6	82.5	beide Klappen geöffnet
12.51	12.2	—	8.0	79.8	Temperatur der abgehenden Gase 335°
2.15	14.0	—	4.2	81.8	die Masse hinter der Feuerbrücke brennt
2.35	9.2	—	10.6	80.2	Thüre etwas geöffnet
2.48	17.4	—	2.5	80.1	die Masse brennt lebhafter
2.55	19.7	—	0.3	80.0	Temperatur der abgehenden Gase 360°
3.2	18.6	0.3	—	81.1	
3.12	16.8	1.2	—	82.0	
3.25	16.0	1.1	—	82.9	die Masse brennt vollständig
3.40	17.0	—	1.0	82.0	Feuerthür theilweise geöffnet
3.50	17.3	0.5	—	82.2	
4.5	12.0	0.9	—	87.1	Alles in voller Gluth; Feuerthür ganz offen
4.12	12.1	0.9	—	87.0	beide Feuerthüren offen
4.35	10.2	—	1.8	88.0	
4.50	6.3	—	13.5	80.2	Flamme hat wesentlich abgenommen
4.58	6.1	—	13.9	80.0	Feuerthüren sind wieder geschlossen
5.5	3.5	—	11.6	79.9	Luftklappen ebenfalls geschlossen
5.20	8.0	—	12.2	79.8	die Masse war vorher umgearbeitet
5.30	5.8	—	15.1	79.1	
5.40	5.3	—	15.7	79.0	die Masse war nochmals umgearbeitet
5.47	4.7	—	16.1	79.2	
5.53	4.0	—	16.7	79.3	
6.2	3.4	—	17.6	79.0	die Rohpotasche wird ausgezogen.



Tabelle II.

Zeit	Kohlendioxyd	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Stickstoff	Bemerkungen
1.36	6.8	—	13.0	80.2	Bald nach dem Einlassen von Lauge und unmittelbar nach dem Schüren
1.48	5.9	—	13.3	80.3	einzelne Fetttheile fangen an zu brennen
1.55	6.9	—	13.2	79.9	unmittelbar nach dem Umrühren der Lauge; Temperatur der abziehenden Gase 314°
2.8	8.1	—	11.7	80.2	
2.20	9.7	—	10.0	80.3	Temperatur der abziehenden Gase 321°
2.31	12.0	—	6.6	81.4	Fett hinter der Feuerbrücke brennt lebhafter
2.40	11.9	—	6.9	81.2	
2.48	12.8	—	6.0	81.2	
2.58	14.2	—	3.8	82.0	Temperatur der abziehenden Gase über 350°
3.6	12.9	—	4.9	82.0	
3.18	14.6	—	2.1	83.3	Luftklappen geöffnet
3.28	12.2	—	2.3	85.5	die ganze Masse in heller Gluth; die Flamme schlägt bis zum ersten Theil des Abdampfens
3.40	12.9	—	2.1	85.0	Masse umgerührt
3.50	12.4	—	1.9	85.7	mittlere Feuerthür etwas geöffnet
4.2	12.6	—	2.1	85.3	
4.12	13.2	0.8	0.7	85.3	nach dem Umarbeiten der Masse
4.20	10.5	0.4	1.2	87.9	die Flamme wird so heftig, dass etwas Lauge nachgelassen wird, um das Uebersteigen der Abdampfpanne zu verhüten
4.35	12.0	0.6	4.8	82.6	Thür wird geschlossen, Kohle nachgefüllt; nur die Luftklappen offen
4.45	11.7	—	6.1	82.2	die Masse brennt wieder lebhaft
4.55	9.9	—	9.2	80.9	Thür etwas geöffnet
5.3	10.2	—	8.8	81.0	
5.12	9.5	—	9.1	81.4	
5.22	9.0	—	10.1	80.9	
5.30	5.3	—	14.2	80.5	Feuerthür wieder geschlossen
5.40	9.8	—	9.0	81.2	Luftklappen geschlossen
5.50	13.0	—	4.8	82.2	die lebhaft brennende Masse ist fast ganz geschmolzen.
6.4	9.8	—	7.2	83.0	

## 386. B. W. Gerland: Ueber die Analyse der Vanadsulfate und ihrer Doppelsalze mit Alkalien.

(Eingegangen am 21. Juli.)

Die Trennung und Bestimmung des Vanads verursacht mancherlei Schwierigkeiten, über welche die chemische Literatur nur dürftige und oft unzuverlässige Auskunft giebt, so dass ich erwarten darf die ausführliche Beschreibung des Verfahrens, welches ich nach längerer Erfahrung als das empfehlenswerthe für die Analyse der Vanadsulfate erkannt habe, wird von einigem Interesse sein, um so mehr, als dieselbe vielfache Andeutungen giebt, welche allgemeine Anwendung auf die Trennung und Bestimmung des Vanads beanspruchen. — Mehrere der später zu beschreibenden Verbindungen konnten nicht rein dargestellt werden und erlaubten auch nicht wegen ihrer Veränderlichkeit durch Oxydation oder Wasseranziehung eine intime Mischung der Probe durch Verreiben etc.; es war also geboten eine Methode anzuwenden, welche gestattet, in derselben Probe möglichst viele Bestandtheile zu bestimmen. Dieses erschwert freilich die Arbeit, und man wird vorziehen, bei gleichförmigem Material verschiedene Mengen abzuwiegen und zur Bestimmung einzelner Bestandtheile zu verwenden.

Zur Ermittlung der Schwefelsäure, des Vanads und der Alkalien wird die abgewogene Substanz in Lösung gebracht je nach Umständen mit Hilfe von Wärme, von Salpetersäure, Ammoniak, oder auch durch Abdampfen mit Salpersäure und Lösen des Rückstandes in heissem, ammoniakalischen Wasser. Die klare Lösung wird nach dem Erkalten, wenn sie nicht bereits sauer ist, mit Salpetersäure angesäuert, darauf mit Bleinitrat und Alkohol zur vollständigen Ausfällung der Schwefelsäure versetzt, nach längerem Kochen abfiltrirt und das Bleisulfat mit verdünntem Alkohol gewaschen. Um bei Gegenwart von Vanadsäure die Fällung frei von dieser zu erhalten, ist es nöthig in der Kälte zu operiren und eine gewisse Menge Salpetersäure in Lösung zu haben, einen Ueberschuss derselben aber zu vermeiden, da ein solcher grosse Unbequemlichkeiten verursacht. Die kleinste Menge Vanadsäure theilt dem Bleisulfat eine intensiv gelbe Färbung, die schon in der gefärbten Flüssigkeit erkennbar ist. Man lässt in diesem Falle vollständig absetzen, was sehr rasch stattfindet, giesst die klare Lösung durch ein kleines Filter, und behandelt den Rückstand im Gefässe mit wenig Salpetersäure im Wasserbade. In den meisten Fällen wird das Bleisulfat vollkommen weiss erscheinen; es wird mit Wasser und der gehörigen Menge Alkohol versetzt, nach hinlänglichem Stehen auf das Filter gebracht und mit bekannter Vorsicht ausgewaschen. Diese Behandlung führt jedoch nicht in allen Fällen zum Ziele, namentlich, wenn das Bleisulfat in der Wärme niedergeschlagen war, und

alsdann widersteht auch die beigemengte Vanadsäure der Lösung durch Reductionsmittel. Einen solchen Bleiniederschlag unterwirft man der Behandlung mit Ammoniumcarbonatlösung. Dieses Agens entzieht durch längere Digestion dem reinen Bleivanadat allerdings eine kleine Menge Vanad, aber seine Wirkung auf eine Mischung von solchem mit viel Sulfat beschränkt sich auf letzteres, wenigstens gehen nur kaum nachweisbare Spuren Vanad in Lösung. In dem Filtrat wird die Schwefelsäure mittels Bariumchlorid bestimmt, und dem Bleirückstand entzieht man das Carbonat mittels kochender verdünnter Essigsäure, wonach die kleine Menge Bleivanadat ungelöst bleibt und mit der Hauptmasse der Vanadsäure weiter verarbeitet wird.

Das Filtrat vom Bleisulfat wird mit Ammoniak übersättigt und mit Essigsäure sauer gemacht, darauf mit Bleiacetat im Ueberschuss die Fällung der Vanadsäure vollendet. Bei Gegenwart von Vanad-tetroxyd, die sich durch dunkle Färbung bemerkbar macht, wird Bromwasser zugesetzt bis der Niederschlag rein gelb erscheint. Durch Erwärmen und Rühren zieht sich derselbe zu schweren, käsigen Massen, ähnlich dem Chlorsilber, zusammen und lässt sich in diesem Zustande auf einem Bunsen'schen Filter unter geringem Drucke leicht filtriren und waschen. Dem Waschwasser setzt man vortheilhaft etwas Bleiacetat zu. Der Niederschlag ist frei von Alkalien; er wird in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure und Alkohol das Blei abgeschieden. Das so ausgefüllte Sulfat ist, wie bereits Roscoe nachgewiesen hat, frei von Vanad und wird durch Filtration getrennt. Die Lösung der Vanadsäure muss zuerst bei sehr niedriger Temperatur in einer Porzellanschale abgedampft werden (auf dem Wasserbade würde bereits eine lebhaft Gasentwicklung und dadurch Verlust eintreten); nach Entfernung des Alkohols erhitzt man stärker bis die Salpetersäure verjagt ist und die schweren Dämpfe der Schwefelsäure erscheinen. Der Rückstand wird in eine Platinschale übergefüllt, vollends abgedampft und wohlbedeckt und geschützt gegen Staub und Flammengase schliesslich einer hellen Rothgluth ausgesetzt. Die Zersetzung der Vanadsulfate in Vanadpentoxyd Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd findet schon bei dunkler Rothgluth statt, und bei wenig erhöhter Temperatur schmilzt das Vanadpentoxyd aber letzteres erleidet bei weiterem Erhitzen unter Gasentwicklung einen Gewichtsverlust, der ca. 0.5 pCt. beträgt, weshalb es geboten ist, die Probe einer lebhaften Glühhitze auszusetzen. Wegen der leichten Reducirbarkeit des Pentoxydes bei der hohen Temperatur durch die Feuergase ist es rathsam, dieselben durch Einblasen reiner Luft mittelst eines Rose'schen Rohres entfernt zu halten. Mit Beachtung dieser Vorsichtsmassregeln erhält man das Vanadpentoxyd rein, und seine Gewichtsbestimmung bietet weiter keine Schwierigkeiten.

Das Filtrat vom Bleivanadat enthält ausser den Alkalien, den zugesetzten Ammoniaksalzen und dem Ueberschusse des Bleiacetats noch eine kleine Menge Vanad. Da Vanad aus schwach essigsaurer Lösung besonders bei Gegenwart von essigsauren Salzen durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, muss das Blei mit Schwefelsäure und Alkohol abgeschieden werden; die Lösung wird eingedampft und der Rückstand zur Verjagung der Ammoniumsalze erhitzt. Das Zurückgebliebene wird in wenig Wasser gelöst, noch einmal mit Bleiacetat behandelt, um die kleine Menge Vanad zu gewinnen. Aus der Lösung kann alsdann das Blei mittels Schwefelwasserstoff gefällt, und das Filtrat auf bekannte Weise zur Bestimmung der Alkalien weiter verarbeitet werden.

Die Wasserbestimmung lässt sich namentlich bei den Körpern, welche ein inniges Mischen nicht zulassen, nicht wohl mit Bleioxyd ausführen. Die Massen von Schwefeldioxyd und -trioxyd, welche beim Glühen einiger dieser Verbindungen ( $V_2O_3 \cdot 3SO_2$ ,  $V_2O_5 \cdot 4SO_2$ ,  $V_2O_5 \cdot H_2O \cdot 3SO_2$  etc.) auftreten, erfordern zur vollständigen Absorption eine Säule von Bleioxyd, die durch ihre Länge sehr unbequem sein würde. Ich bediene mich statt dessen des Natriumcarbonates, wie es durch Erhitzen des sauren Salzes auf ca.  $300^\circ$  erhalten wird. Es ist dieses ein sehr leichtes Pulver, von dem 5 bis 10 Gr. in einem Verbrennungsrohr von 20 cm. für jeden Fall ausreichen. Für die Sulfate des Trioxydes und des Tetroxydes ist es zweckmässig, demselben etwas Kaliumchlorat beizumischen und damit der Gefahr einer Sublimation von Schwefel vorzubeugen. Der Mischung im Verbrennungsrohr ist ein guter Pfropfen von ausgeglühtem Asbest vorzulegen, da ohne diese Vorsicht sehr leicht Verstäubung des leichten Natriumcarbonates in das Absorptionsrohr stattfindet. Das Rohr wird, nachdem es der ganzen Länge nach etwas über  $100^\circ$  erwärmt ist, zunächst in der Nähe der Substanz allmählig zum Glühen gebracht und nach hinten und vorn fortgeschritten.

Die Bestimmung des Vanads mittelst Permanganatlösung ist mit Beobachtung der nöthigen Cautelen eine der schärfsten, welche die Maassanalyse bietet. Durch Behandlung mit wässriger schwefliger Säure wird die Lösung der Vanadsäure zu Tetroxyd reducirt, das in saurer Lösung vollständig unveränderlich ist. Mit andern Reductionsmitteln habe ich nicht regelmässig zufriedenstellende Resultate erhalten. Zu berücksichtigen ist, dass bei Ueberschuss von Schwefelsäure, Schwefel oder Kohlenstoff haltender Substanz (wie bei Anwendung von Alkohol zurückbleibt oder als Staub eingeführt wird) die Reduction schon bei  $120^\circ$  bis zur Bildung des Trioxyds fortschreitet, bei  $150^\circ$  die Ausscheidung des unlöslichen Salzes  $V_2O_5 \cdot 4SO_2$  und bei  $170^\circ$  die des unlöslichen gelben Vanadidsulfats  $V_2O_5 \cdot 3SO_2$  eintritt. Es ist desshalb nöthig, falls diese Bedingungen möglich

waren, die Lösung mit Permanganat zu versetzen bis dessen Färbung beim Kochen bleibt, darauf mit schwefliger Säure zu reduciren und nach dem Austreiben des Ueberschusses wieder mit dem Permanganat zu titriren.

Bei den meisten Proben verschwindet die rothe Färbung in wenig Sekunden, erscheint aber durch den ersten Tropfen Permanganat wieder ohne bleibend zu sein. Man kann so 10 bis 20 pCt. der bereits verbrauchten Lösung zusetzen bis die Probe sich durch Manganhyperoxyd - Ausscheidung trübt. Das erste Auftreten der rothen Farbe ist in allen Fällen massgebend und die angewandte Menge Permanganat ist genau gleich derjenigen, welche die dem vorhandenen Vanadtetroxyd äquivalente Menge Oxalsäure verbrauchen würde. Beim Titriren einer heissen Vanadlösung tritt dieses Verbleichen nicht ein. Ob die Erscheinung mit Bildung und Zersetzung von Uebervanadsäure zusammenhängt, habe ich noch nicht ermitteln können.

Die Reaction geht rasch von statten und nach dem Farbenwechsel von blau, grün und gelb kann jederzeit die noch nöthige Menge der Messflüssigkeit beurtheilt werden. Es ist dies in der That eine der elegantesten Titrirmethoden und steht an Genauigkeit und an Schnelligkeit der Ausführung keiner andern nach.

**387. B. W. Gerland: Ueber die Anwendung des Vanads zur Titerstellung der Permanganatlösung.**

(Eingegangen am 21. Juli.)

Nach den in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Erfahrungen lag es nahe, auch umgekehrt den Werth der oxydirenden Lösung mittelst Vanad zu bestimmen. Zum Abwiegen eignen sich das Ammoniumvanadat, das Vanadylosulfat (diese Berichte IX, Seite 871) und vor Allem das geschmolzene Pentoxyd. Das erwähnte Sulfat wird nach Behandlung mit kaustischem Natron leicht von Schwefelsäure gelöst, das Pentoxyd erfordert längere Digestion mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme. Diese Lösungen werden mit schwefliger Säure behandelt, durch Kochen vom Ueberschusse befreit und sind so vollkommen unveränderlich. Der hohe Preis der Vanadverbindungen kommt kaum in Betracht, da ein und dieselbe Menge wiederholt gebraucht werden kann. Ich benutze seit mehreren Jahren vier Lösungen genau abgewogener Mengen von Vanadpentoxyd, von ca. 2.3 Gr. bis 0.23 Gr., die in geräumigen Kolben vor Staub geschützt aufbewahrt und nach dem Gebrauche mittelst schwefliger Säure reducirt werden ohne aus dem Gefässe gebracht zu werden.

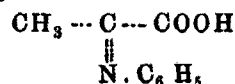
Die grössere Menge entspricht ca. 50 Cc. halb normaler, die kleinste 50 Cc. zwanzigstel normaler Permanganatlösung. Die eine oder andere Probe ist wohl hundert mal benutzt, und giebt immer noch zuverlässige Resultate.

**388. C. Böttiger: Ueber die Zersetzung der Anilbrenztraubensäure durch Wasser.**

(Mitgetheilt aus dem Laboratorium des Polytechnikums.)

(Eingegangen am 25. Juli.)

Im achten Hefte der Berichte dieses Jahres habe ich über einen Körper berichtet, welcher entsteht, wenn ätherische Lösungen von Brenztraubensäure und Anilin auf einander einwirken. Ich finde es jetzt zweckmässig, diesen Körper zu benennen und möchte die Bezeichnung Anilbrenztraubensäure vorschlagen. Ich habe gezeigt, dass dem Körper saure Eigenschaften zukommen, dass er den Analysen zufolge die Constitution



besitzt und dass er durch Wasser in einer eigenthümlichen Weise verändert wird. Als Produkt dieses Processes habe ich einen Körper beschrieben, welchem wahrscheinlich die empirische Zusammensetzung der Anilbrenztraubensäure zukommt, den ich jedoch damals ebenso wenig wie jetzt in reinem Zustande gewinnen konnte. Die Beobachtung und Verfolgung einer Eigenschaft dieses Produktes setzte mich indessen in den Stand, Substanzen zu gewinnen, welche die Endglieder einer äusserst interessanten Zersetzung sind und in reinem Zustande gewonnen werden können. Ich erlaube mir daher der Gesellschaft meine Erfahrungen mitzutheilen.

Dampft man die wässrige Lösung der Anilbrenztraubensäure auf dem Wasserbade ein, so nimmt man einen anilinartigen Geruch wahr. Die bis zum Syrup eingeengte Flüssigkeit scheidet nur wenige Oeltropfen ab, welche beim Erkalten harzartig erstarren. Aus dem erkalteten Syrup krystallisiren allmählig weisse, weiche Massen, welche sich durch ihren hohen Schmelzpunkt von der Muttersubstanz unterscheiden. Die Reinigung dieses Körpers, welchem ein Harz innig anhaftet, gelingt nicht. Die Substanz löst sich leicht in kaltem, spielend in heissem Wasser. Die heissen wässrigen Lösungen werden meist im übersättigten Zustande gewonnen, da der Syrup nach der Bildung eines Krystallfitterchens beim Schütteln zu einem weichen Brei erstarrt. Zur Reinigung wurde die Substanz durch Ausbreiten auf porösen Platten von der Mutterlauge getrennt.

Wirft man den lufttrocknen Körper in kaltes Wasser, so umhüllt er sich während der Auflösung mit einem Gas. Dieses Gas ist Kohlensäure. Produkte, welche während fünf Monaten in einem trockenen Gefässe aufbewahrt worden waren, zeigten dieselbe Erscheinung, wenn sie in kaltes Wasser geworfen wurden. Demnach wird die Anilbrenztraubensäure resp. ihr erstes Umwandlungsprodukt unter Kohlensäureabgabe leicht zersetzt.

Nun habe ich schon früher berichtet, dass die siedende wässrige Lösung der Anilbrenztraubensäure Kohlensäure entwickelt, die Säure demnach in diesem Falle in rascher Weise demselben Zersetzungsprocess unterliegt.

Zur Erforschung des Vorgangs wurde demnach die wässrige Lösung der reinen Anilbrenztraubensäure mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht und die massenhaft entwickelte Kohlensäure in geeigneter Weise in Barytwasser aufgefangen. Ausser Kohlensäure entweicht kein Gas. Nach kurzem Sieden der Flüssigkeit erscheinen im Kühler Oeltropfen, welche sich in viel Wasser auflösen. Diese Lösung wird auf Zusatz von Chlorkalklösung violett gefärbt. Die Oeltropfen bestehen aus Anilin.

Die Anilbrenztraubensäure zerfällt demnach unter den angedeuteten Bedingungen in Brenztraubensäure und in Anilin. Während die Säure unter den obwaltenden Verhältnissen unter Abgabe von Kohlensäure Condensation erleidet, wirkt das Anilin auf die entstehenden sauren Körper ein, indem es damit eigenthümliche Produkte bildet.

Um die erzeugten Substanzen indessen in reinem Zustande zu gewinnen, ist es erforderlich, ihre wässrige Lösung mit Thierkohle zu kochen. Durch die Thierkohle wird eine nicht unbeträchtliche Menge Harz entfernt. Ihre Anwendung beschleunigt ausserdem den Zersetzungsprocess. Wirft man nämlich davon nur eine kleine Messerspitze voll in die nur noch heisse Flüssigkeit, so kocht dieselbe unter mächtiger Entwicklung von Kohlensäure und Anilin auf.

Durch fractionirtes Umkrystallisiren gelingt es, die Körper in dem Aussehen nach reinem Zustande zu gewinnen. So lange die Flüssigkeit noch warm ist, scheidet sie lange, wenig gelb gefärbte Nadeln aus. Plötzlich erscheint auf der Oberfläche der Lösung ein weisser Punkt. Stösst man jetzt an das Gefäss oder rührt man die Flüssigkeit um, so trübt sich die letztere und scheidet grosse Massen weisser, weicher Krystalle aus. Die so verschieden aussehenden Körper unterscheiden sich nicht in der Zusammensetzung. Doch hielt ich es für nothwendig, ihre Trennung so weit wie nur möglich zu treiben. Indessen bemerke ich, dass die grössere Hälfte der aussortirten Nadeln beim Umkrystallisiren in die Pulverform zurückfällt. Andererseits erhält man aus den Lösungen des Pulvers Nadeln, wenn die ersteren nur sehr allmählig erkalten.

Die Nadeln und auch die weichen Krystallmassen<sup>1)</sup> schmelzen bei 241—242° unter theilweiser Sublimation und Zersetzung. Die wässrige Lösung des Körpers reagirt sauer. Derselbe liefert leicht Salze. Andererseits löst sich der Körper auch in warmer verdünnter Salzsäure, in Salpetersäure und in Schwefelsäure.

Die salzsaure Lösung scheidet bei geeigneter Concentration zoll-lange, weisse Nadeln aus, welche ein salzsaures Salz darstellen. Dasselbe wird von kaltem Wasser zersetzt. Es verwandelt sich in glänzende Blättchen, welche im Aussehen der sublimirten Benzoesäure gleichen, und welche nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen keine Salzsäure enthalten. Die von dieser Substanz getrennte Lösung liefert nach erfolgter Concentration eine neue Krystallisation des salzsauren Salzes, welches wieder zur Bereitung der freien Säure dienen kann. In überschüssiger Salzsäure löst sich andererseits das salzsaure Salz nicht, sondern es wird vielmehr von dieser aus seiner Lösung in langen, weissen Nadeln gefällt.

Diese Eigenschaft des Körpers lässt sich selbstverständlich bei seiner Darstellung verwerthen. Nach folgender Vorschrift lassen sich leicht grössere Mengen des Körpers gewinnen.

In eine Kochflasche bringe man 10 Gr. Brenztraubensäure, 20 Gr. Anilin und 150 Gr. Wasser, verbinde die Flasche mit dem Rückflusskühler und koche ihren Inhalt 2—3 Stunden. Hierauf trage man Thierkohle in die Flüssigkeit ein, koche dieselbe zur Entfernung des grössten Theiles des freien Anilins und filtrire. Zum Filtrat füge man unbekümmert um eine etwa vorhandene Abscheidung Salzsäure und verdampfe die röthlich gefärbte, klare Flüssigkeit auf dem Wasserbade zum Syrup. Derselbe verwandelt sich beim Stehen in einen aus langen, verfilzten Nadeln bestehenden Krystallkuchen, welcher nach geeigneten Abpressen der Mutterlauge auf porösen Platten getrocknet wird. Nach einmaligem Umkrystallisiren erhält man das Salz in zoll-langen, weissen Nadeln. Die Mutterlauge liefert noch eine ziemliche Menge des rohen, salzsauren Salzes. Sie enthält in Folge der Bereitungsweise salzsaures Anilin.

So leicht sich nun auch der Körper in reinem Zustande gewinnen lässt, so schwer erwies es sich, durch die Analyse seine Zusammensetzung mit aller Sicherheit festzustellen. Der Grund dieser Erscheinung scheint mir durch die Natur der Substanzen bedingt.

Im Nachfolgenden stelle ich eine Reihe analytischer Werthe zusammen.

Analyse der weichen, weissen Massen, welche bei 110° getrocknet worden sind:

<sup>1)</sup> Siehe die frühere Mittheilung.



0.1791 Gr. Substanz lieferten	0.4656 Gr. CO <sub>2</sub>	entspr.	70.90 pCt.	C
- - - -	0.0838 - H <sub>2</sub> O	-	5.19 -	H
0.1761 - - - -	0.4534 - CO <sub>2</sub>	-	70.09 -	C
- - - -	0.0838 - H <sub>2</sub> O	-	5.28 -	H

Der Stickstoff lässt sich mit Natronkalk nicht bestimmen. Trotz der grössten Sorgfalt erhielt ich als höchste Zahl bei der Analyse nur 4.34 pCt. N. Die absolute Bestimmung ergab folgendes Resultat:

0.1674 Gr. Substanz lieferten bei 757 Mm. Druck und 16° C. 13.5 CC feuchten Stickstoff entsprechend 9.34 pCt. N.

Die Analyse der schön krystallisirten, langen Nadeln führte zu folgenden Zahlen. Die Substanz wurde 24 Stunden im Exsiccator getrocknet.

0.1930 Gr. Substanz lieferten	0.4842 Gr. CO <sub>2</sub>	entspr.	68.67 pCt.	C
- - - -	0.0997 - H <sub>2</sub> O	-	5.74 -	H.

0.4879 Gr. der analysirten Substanz verloren beim Erhitzen auf 110°: 0.0175 Gr. an Gewicht, einem Verlust von 3.58 pCt. H<sub>2</sub>O entsprechend.

Die bei 110° getrockneten Nadeln ergaben bei der Analyse die Werthe:

0.1855 Gr. Substanz lieferten	0.4806 Gr. CO <sub>2</sub>	entspr.	70.66 pCt.	C
- - - -	0.0894 - H <sub>2</sub> O	-	5.36 -	H.

Die Verbrennung der aus dem salzsauren Salz mittelst Wasser abgeschiedenen, im Exsiccator getrockneten Säure ergab folgendes Resultat:

0.1136 Gr. Substanz lieferten	0.2820 Gr. CO <sub>2</sub>	entspr.	67.71 pCt.	C
- - - -	0.0583 - H <sub>2</sub> O	-	5.80 -	H.

Diese Substanz lieferte nach dem Trocknen bei 110° die Werthe:

0.1960 Gr. Substanz ergaben	0.5091 Gr. CO <sub>2</sub>	entspr.	70.84 pCt.	C
- - - -	0.0931 - H <sub>2</sub> O	-	5.27 -	H
0.1983 - - - -	0.5157 - CO <sub>2</sub>	-	70.93 -	C
- - - -	0.0957 - H <sub>2</sub> O	-	5.27 -	H.

Vorstehende Resultate nochmals zusammengestellt:

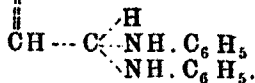
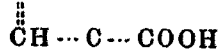
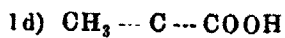
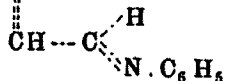
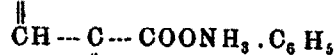
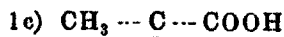
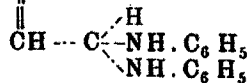
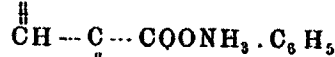
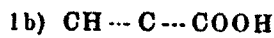
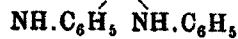
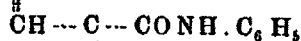
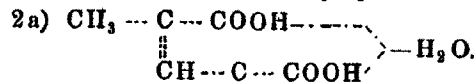
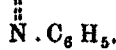
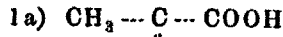
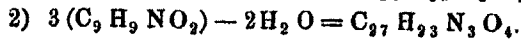
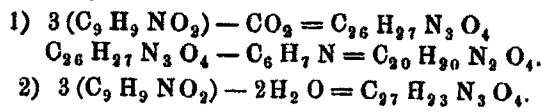
	Exsiccator-trocken.		Bei 110° getrocknet.				
C	68.67	67.71 pCt.	70.90	70.09	70.66	70.84	70.93 pCt.
H	5.74	5.80 -	5.19	5.28	5.36	5.27	5.27 -
N	-	- -	9.34	-	-	-	-

Es ist schwer für diese Werthe eine genau stimmende Formel zu berechnen. Der Formel C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> entsprechen die Werthe C = 70.11 pCt., H = 6.07 pCt., N = 9.43 pCt. Doch lässt diese Formel keine Erklärung für die Differenzen in den Werthen des gefundenen und berechneten Wasserstoffs zu. Die gefundenen Werthe entsprechen andererseits gut der aus verschiedenen Gründen nicht an-

nehmbaren Formel  $C_{27}H_{23}N_3O_4$ . Auch die Formel  $C_{20}H_{20}N_2O_4$  verlangt andere Werthe.

Indessen vermüthe ich, dass dem Körper diese Formel entspricht. In dieser Auffassung werde ich bestärkt durch die Analogien, welche unzweifelhaft stattfinden bei der Bildung und in den Eigenschaften dieser Substanz und jenen der von mir entdeckten Uvitoninsäure.<sup>1)</sup>

Der Bildungsprozess des Körpers lässt sich etwa durch folgende Zusammenstellung versinnlichen:



Wie erwähnt, besitzt die Substanz saure Eigenschaften. Ich habe das Barium- und das Silbersalz dargestellt und analysirt.

<sup>1)</sup> Dieser Körper ist, wie mir weiteres Studium zeigte, gleichzeitig Säure und Base und reiht sich gewissermassen den Betainen an.

Das Bariumsalz wurde bereitet durch Auflösen der nicht mit Salzsäure behandelten Substanz in Barytwasser,<sup>1)</sup> Behandlung dieser Lösung mit Kohlensäure etc. Andererseits wurde auch die aus dem salzsauren Salz bereitete Säure in das Bariumsalz übergeführt.

Das Bariumsalz bildet schneeweiße, krystallinische Massen. Es löst sich in kaltem Wasser schwer und auch schwierig in heissem Wasser, wenn es einmal ausgefallen ist.

Die Analyse des Bariumsalzes, welches aus Säure bereitet wurde, die aus dem salzsauren Salz abgeschieden worden war, ergab folgende Werthe:

0.4214 Gr. Salz (getr. bei 135°) lieferten 0.1928 Gr. Ba SO<sub>4</sub>  
entspr. 26.90 pCt. Ba.

0.4642 Gr. Salz (getr. bei 210°) lieferten 0.2200 Gr. Ba SO<sub>4</sub>  
entspr. 27.86 pCt. Ba.

Aus direct gewonnener Substanz bereitetes Bariumsalz ergab bei der Analyse folgende Resultate:

0.2224 Gr. Salz (getr. bei 140°) lieferten 0.0991 Gr. Ba SO<sub>4</sub>  
entspr. 26.21 pCt. Ba.

0.3251 Gr. Salz (getr. bei 140°) lieferten 0.1456 Gr. Ba SO<sub>4</sub>  
entspr. 26.33 pCt. Ba.

Der Formel C<sub>20</sub> H<sub>13</sub> Ba N<sub>3</sub> O<sub>4</sub> würden 28.13 pCt. Ba entsprechen.

Das Silbersalz ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches, in kaltem und in siedendem Wasser kaum löslich, in Ammoniak und in Salpetersäure spielend leicht löslich ist. Das Salz wird beim Erhitzen auf 120° nicht merklich zersetzt. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.2732 Gr. getr. Substanz hinterlassen nach dem Glühen 0.1056 Gr. Silber, entspr. 38.65 pCt. Ag.

Der Formel C<sub>20</sub> H<sub>13</sub> Ag<sub>2</sub> N<sub>3</sub> O<sub>4</sub> würden 38.16 pCt. Ag entsprechen.

Schon oben habe ich erwähnt, dass dem Körper basische Eigenschaften zukommen und die Eigenschaften des salzsauren Salzes beschrieben. Ich hoffte aus den Analysenwerthen dieses so schön krystallisirenden Salzes einen bestimmten Schluss auf die Zusammensetzung der Säure ziehen zu können, doch entsprechen die Versuchsergebnisse nicht den gehegten Erwartungen.

Zur Analyse dienten sortirte Krystalle, welche auf Thonplatten getrocknet worden waren. Das lufttrockene Salz lieferte folgendes Resultat:

0.1651 Gr. Subst.	ergaben	0.0945 Gr. Ag Cl	entspr.	14.16 pCt. Cl
0.2100 - - -	-	0.1243 - - -	-	14.64 - Cl
0.2001 - - -	-	0.4038 - CO <sub>2</sub>	-	55.04 - C
- - -	-	0.0932 - H <sub>2</sub> O	-	5.17 - H.

<sup>1)</sup> Die Salzlösung siedet so eigenthümlich, dass ich eine Zersetzung vermuthete. Indessen gelang es mir nicht, die Abscheidung von Anilin nachzuweisen.

Das Salz verliert beim Erhitzen auf 110° Krystallwasser und etwas Salzsäure. Es färbt sich etwas gelblich.

0.1288 Gr. Subst. verl.	0.0127 Gr. H <sub>2</sub> O u. HCl	= 9.85 pCt. H <sub>2</sub> O u. HCl
0.1597 - - -	0.0153 - - -	= 9.58 - - -
0.1444 Gr. getr. Subst. lieferten	0.0865 Gr. Ag Cl	= 14.82 pCt. Cl
0.1830 - - -	0.4016 - CO <sub>2</sub>	= 59.84 - C
- - - - -	0.0809 - H <sub>2</sub> O	= 4.91 - H.

Der Formel C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2HCl würden die Werthe C = 56.47 pCt.; H = 5.17 pCt., Cl = 16.70 pCt. entsprechen. Es ist möglich, dass die Differenzen daher rühren, dass das salzsaure Salz schon beim Liegen an der Luft etwas Salzsäure verliert.

Vermischt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so scheidet sich nach einiger Zeit ein platinhaltiges Doppelsalz aus. Denselben sind indessen grosse Mengen des freien salzsauren Salzes beigemischt, wie das Aussehen und die Behandlung mit Wasser erkennen liess.

Die Analyse dieser Abscheidung ergab folgendes Resultat:

0.1756 Gr. Subst. lieferten 0.0444 Gr. Pt. entspr. 25.28 pCt. Pt.

Wenn auch das Mitgetheilte noch nicht zu ganz sicheren Resultaten geführt hat, so dürfte sich daraus doch so viel ergeben, dass meine am Schlusse der früheren Abhandlung aufgeworfenen Fragen, wenn auch noch nicht erledigt, so doch wenigstens bedeutend präcisirt worden sind.

Darmstadt, 23. Juli 1877.

### 389. Jul. Philipp: Bemerkung.

(Eingegangen am 1. August.)

Nach den vorläufigen Mittheilungen, welche Hr. Karl Heumann einerseits und ich andererseits über die Natur der bei der Einwirkung des Silbernitrats, resp. anderer Metallsalze auf Ultramarin entstehenden Produkte veröffentlicht haben, hat es der erstere für nöthig erachtet, sich wiederum in einer vorläufigen Mittheilung (Diese Ber. X, 1345) das „Recht“ zum weiteren Studium des von ihm gefundenen „reinen“ Silberultramarins zu wahren.

Indem ich zunächst constatire, dass dieses „Recht“ von keiner Seite bestritten worden ist, kann ich nicht umhin, zu bemerken, dass die von Hrn. Heumann erwähnte Bildung von „grünen“ und „blauen“ Körpern bei der Einwirkung von Natriumverbindungen auf Silberultramarin bereits früher von Unger und später, wenn auch nur beiläufig, von mir (ich wandte Schwefelnatrium, welches mir geeigneter, als Chlornatrium erschien, an und zersetzte das gebildete Schwefel-

silber durch Jod) beobachtet und veröffentlicht ist. Als einen wesentlich neuen und wichtigen Beitrag zur Kenntniss des Ultramarins würde ich es mit Freuden begrüßen, wenn Hrn. Heumann der Beweis gelänge, dass die von ihm erwähnten „blauen“ resp. „grünen“ Verbindungen in der That die reinen Kalium-, Natrium- und Lithium-Ultramarine sind.

Wenn ich in meiner Mittheilung erwähnt habe, dass ich die weitere Untersuchung des bei der Einwirkung von Silbernitrat auf Ultramarin entstehenden Produkts nur auf das Verhalten desselben gegen Chlornatriumlösung beschränken will, so lag mir die Absicht, meine früheren Versuche über die Regenerirung von Natrium-Ultramarin aus Silber-Ultramarin wieder aufzunehmen, vollständig fern, umso mehr, als ich letzteres Produkt als ein Gemenge, welches mindestens zur Hälfte aus Silbersilicat besteht, erkannt habe. Ich verfolge bei den diesbezüglichen Versuchen vielmehr den Zweck, einzig und allein das Silber im beigemengten Silbersilicat durch Natrium zu ersetzen, um auf diese Weise einen directen Beweis für die Richtigkeit meiner Ansicht über das Verhalten der Metallsalze gegen Ultramarin, sowie einen Anhaltspunkt für die Ermittlung der Menge der im „Silberultramarin“ enthaltenen Silbersilicate und somit auch indirect für die Menge der dem käuflichen Ultramarin beigemengten Silicate zu erhalten. Für diesen Zweck bin ich genöthigt, zum Ausgangspunkt der Untersuchung das durch Silbernitrat erzeugte Rohprodukt zu wählen, welches übrigens, wie ich auf Grund meiner Erfahrungen, der Analysen und der bisher veröffentlichten Mittheilungen des Hrn. Heumann zu glauben berechtigt bin, nicht wesentlich verschieden von dem „gereinigten, gelben Silberultramarin“ sein dürfte.

Im übrigen ist das Endziel meiner Versuche, sowie der zur Erreichung derselben eingeschlagene Weg in meiner letzten Mittheilung klar dargelegt.

Berlin, 31. Juli 1877.

### 390. Georg Reinhard: Ueber die Einwirkung von Sulfurychlorid auf Resorcin.

Vorläufige Mittheilung.  
(Eingegangen am 3. August.)

Schon vor mehreren Jahren wurden Versuche angestellt, Wasserstoffatome des Resorcins durch Chloratome zu ersetzen. Stenhouse<sup>1)</sup> suchte die Substitution zunächst durch Behandlung des Resorcins mit Chlorhydrat zu bewirken, erhielt aber nur ölige, unkrystallisirbare

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1871, 477, 1872, 404.

Verbindungen, die zur quantitativen Bestimmung untauglich waren. Er verwandte später an Stelle von Chlorhydrat chlorsaures Kali und Salzsäure. Unter den Produkten der Reactionsmasse fand sich ein Körper, welcher der Formel  $C_6HCl_5O_3$  entsprach, und welcher mit Jodwasserstoffsäure behandelt eine krystallinische Verbindung gab. Die Zusammensetzung dieser neuen Verbindung festzustellen, ist Stenhouse nicht gelungen, doch glaubt er, dass dieselbe  $C_6H_3Cl_3O_3$  sei.

Dies sind die einzigen Angaben, welche ich über gechlorte Resorcine habe finden können; es existirten also nur das mit Sicherheit bekannte Pentachlorresorcin und das nicht festgestellte Trichlorresorcin. Ich hielt daher fernere Versuche, Chlorsubstitutionsprodukte des Resorcins darzustellen für nicht werthlos.

Schon im Jahre 1866 hat Dubois<sup>1)</sup> gezeigt, dass Phenol mit Sulfurylchlorid in Monochlorphenol, Chlorwasserstoff und Schwefelsäureanhydrid zerfällt. Ich glaubte, dass sich das Oxyphenol dem Phenol analog verhalten und beim Behandeln von Resorcin mit Sulfurylchlorid Chlor in den Benzolkern eintreten müsste. In der That gelang es mir auf diesem Wege einen Körper darzustellen, welcher der Formel  $C_6H_4Cl_2O_2$  vollständig entsprach.

Dieser Körper war in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich und schmolz bei ungefähr  $100^{\circ}$  zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die sich bei höherer Temperatur unzersetzt destilliren liess.

Die Analyse des Körpers ergab 40.00 pCt. C, 2.55 pCt. H, 39.46 pCt. Cl; die Formel  $C_6H_4Cl_2O_2$  verlangt 40.22 pCt. C, 2.23 pCt. H, 39.66 pCt. Cl.

Ich hoffe in nächster Zeit nähere Angaben über Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers mittheilen zu können und werde bemüht sein besonders sein Verhalten gegen schmelzendes Kali, gegen Phtalsäure und Schwefelsäure zu studiren und ebenso Sulfurylchlorid auch auf Homologe des Resorcins zum Zwecke der Chlorirung einwirken zu lassen.

Leipzig, am 2. August 1877.

Physik. chem. Laboratorium d. Universität.

### 391. O. Wallach: Weitere Beiträge zur Kenntniss des Chlorals.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 6. August.)

Die eigenthümliche vor einigen Jahren von mir beobachtete<sup>2)</sup> Wechselwirkung, welche zwischen Cyankalium und Chloral stattfindet, hat mir Veranlassung gegeben, das Verhalten dieses Aldehyds und

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1866, 283.

<sup>2)</sup> Ann. der Chem. 173, 288.

einiger seiner Derivate nach mehreren Richtungen zu studiren, namentlich um zu erforschen, ob und wie weit mit anderen Reagentien entsprechende Umsetzungen sich verwirklichen liessen. Wenn seit jener ersten ausführlichen Publication auch eine geraume Zeit verstrichen ist, so zeigen doch spätere kleinere Mittheilungen, dass ich diese Arbeiten nie aus den Augen verloren habe. Versuche nach einschlagenden Richtungen sind vielmehr wiederholt von mir angestellt und nur nicht veröffentlicht worden, weil sie noch vervollständigt werden sollten. Die kürzlich erschienene Mittheilung von Pinner und Fuchs <sup>1)</sup>, die interessante Beiträge zur Lösung der Aufgabe enthält, welche mich seit lange beschäftigt, veranlasst mich aber heut doch einige noch nicht ganz abgerundete Versuche mitzutheilen, welche ich gemeinschaftlich mit Hrn. Julius Busch unternommen habe und welche wohl geeignet sind, meine ersten Mittheilungen über Wechseleretzungen des Chlorals zu ergänzen.

Wie ich früher <sup>2)</sup> schon mitgetheilt habe, wirkt Ferrocyankalium beim Erwärmen auf Chloralhydrat ein. Um die dabei statthabende Umsetzung zu studiren, wurden folgende Versuchsbedingungen eingehalten.

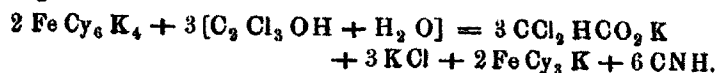
84 Gr. Ferrocyankalium wurden in 250 Cc. Wasser gelöst, 50 Gr. Chloralhydrat hinzugefügt und die Lösung am aufsteigenden Kühler gekocht. Es scheidet sich bald ein grünliches Pulver ab, dessen Menge sich nach ein bis zweistündigem Kochen sehr vermehrt und starkes Stossen der Flüssigkeit veranlasst. Es wurde nun filtrirt und der Niederschlag mit 200 Cc. kochendem Wasser nachgewaschen, dann aber das Filtrat so lange weiter gekocht (nöthigenfalls nach nochmaligem Filtriren), bis die Reaction auf Blutlaugensalz so gut wie vollständig verschwunden war. Während der ganzen Dauer der Einwirkung entweicht Blausäure. Als Endprodukt der Reaction findet sich neben dem grünlich blauen Pulver ( $\text{Fe Cy}_3 \text{K}$ ), dessen Menge bei zwei quantitativ durchgeführten Versuchen 34 und 35 Gr. betrug, Chlorkalium und dichloressigsäures Kalium vor. Letzteres wird in grosser Menge gewonnen, wenn man die Flüssigkeit zur Trockne dampft und mittelst Alkohol das organische Salz vom Chlorkalium trennt. Um dieselbe Reaction zur Darstellung von Dichloressigäther nutzbar zu machen, wurde das Chlorkalium und dichloressigsäures Kalium enthaltende Filtrat ganz zur Trockne gedampft, der trockne, etwa 77 Gr. wiegende Rückstand in 150 Cc. Alkohol fein vertheilt und nun 50 Cc. concentrirte Schwefelsäure zu dem Gemenge hinzugefügt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Es wurden bei dem einen Versuch 30 Gr., bei dem anderen 29 Gr. Dichloressigäther erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1058.

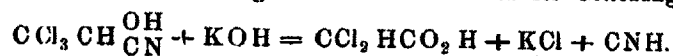
<sup>2)</sup> Ebendasselbst VIII, 1323.

Der so bereitete Aether hat vor dem aus Chloral und Cyankalium gewonnenen neben dem Vorzug der Billigkeit den grosser Reinheit.

Die Reaction selbst beweist, dass auch complicirtere Cyanide Chloral in derselben Weise umsetzen, wie es das Cyankalium thut. Die Umsetzung selbst aber muss im Wesentlichen nach folgender Gleichung verlaufen sein:



Ein noch viel einfacherer Weg zur Bereitung von Dichloressigäther aus Chloral wurde weiter durch folgende Ueberlegung gefunden. Das Chloralcyanhydrat soll sich den vorliegenden Angaben gemäss mit Alkalien in Chloral und Cyanmetall spalten. Dass als Endprodukte dieser Spaltung Chloral (beziehungsweise Chloroform und Ameisensäure) und Cyanalkalien auftreten sollten, ist aber nicht denkbar, denn Cyanalkalien setzen Lösungen des Chlorals sofort unter den früher erörterten Erscheinungen in Dichloressigsäure um: Durch Einwirkung von freiem Alkali auf Chloralcyanhydrat unter richtigen Bedingungen muss man also nicht die Spaltungsprodukte Chloral und Cyankalium, sondern Derivate der Dichloressigsäure erhalten nach der Gleichung:



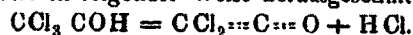
Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung vollkommen.

Zu einer Lösung von 50 Gr. des so leicht darstellbaren Chloralcyanhydrats in absolutem Alkohol wurde langsam eine möglichst concentrirte Lösung von 16 Gr. (also 1 Mol.) Kalihydrat hinzugefügt. Die heftige Reaction vollzieht sich unter Blausäure-Entwicklung und massenhafter Ausscheidung von Chlorkalium. Zu dem erkalteten Produkt wurde Wasser hinzugefügt. Es schied sich ein 27 Gr. betragendes Oel aus, das sich als reiner Dichloressigäther erwies. Die wässrige Lösung reagirte sauer. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade entzog Alkohol der getrockneten Masse noch eine beträchtliche Quantität Kaliumdichloracetat, welches auch in den Aether umgewandelt wurde.

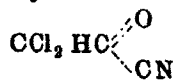
Theoretisch sehr interessant ist es, dass zu der Umsetzung des Chloralcyanhydrats in Dichloressigsäure nicht einmal Alkalien erforderlich sind. Schliesst man das Cyanhydrat mit Alkohol in Röhren ein und erhitzt einige Stunden auf 180° oder mehrere Tage auf 100°, so zeigen sich die Röhren nach dem Erkalten mit einer Krystallisation von Sulmiak angefüllt. Die darüber stehende stark blausäurehaltige Flüssigkeit wurde abgossen und mit Wasserdämpfen destillirt; es ging ein bewegliches, zwischen 150—160° siedendes Oel über, welches alle Reactionen des Dichloressigäthers zeigte.



Diese neuen Thatsachen, welche weiter verfolgt werden, zeigen, dass Hr. Pinner wohl nicht ganz im Recht ist, wenn er in der Umsetzung des Chlorals mit Cyankalium „sehr verwickelte Verhältnisse“ sucht, „welche durch die früher von mir gegebenen theoretischen Auseinandersetzungen kaum aufgehellt seien“. Ich habe früher angenommen und dann bewiesen <sup>1)</sup>, dass bei der Umsetzung zwischen Cyankalium und Chloral die Gegenwart des Wassers eine wesentliche Rolle spielt. Ich habe behauptet, dass der Sauerstoff des Wassers als Oxydationsmittel wirke, während gleichzeitig der Wasserstoff desselben Wasserstoffmoleküls die Reduction des Trichlorprodukts in ein Dichlorprodukt vollziehe, habe mithin in nicht misszuverstehender Weise dem Wasser dieselbe Rolle zugeschrieben, welche Erlenmeyer <sup>2)</sup> neuerdings bei anderen Reactionen für dasselbe in Anspruch nimmt und bis diese Anschauung direct widerlegt und an ihre Stelle eine bessere untergeschoben wird, dürfte es nicht geeignet sein, dieselbe zu verlassen. Dass für den in Rede stehenden Vorgang auch andere Erklärungen als die von mir bevorzugten möglich sind, ist mir allerdings von vornherein nicht entgangen. So könnte man annehmen, bei der Einwirkung von Cyankalium auf Chloral werde zunächst Salzsäure in folgender Weise herausgeschnitten



Die freiwerdende Salzsäure könnte nun aus dem Cyankalium Blausäure frei machen und diese sich sofort an die vorübergehend entstandene Verbindung  $\text{CCl}_2 \text{C}::\text{O}$  addiren, um



zu bilden, d. h. Dichloracetylcyanid, welches letztere nun mit Wasser unter CNH-Abspaltung Dichloressigsäure geben würde. Diese für den ersten Augenblick bestehende Anschauung scheint mir aber nicht zulässig zu sein. Wenn nämlich Cyankalium aus Chloral leicht Salzsäure abspaltet, so sollte man erwarten, dass auch zwischen trockenem Cyankalium und wasserfreiem Chloral eine heftige Reaction eintrete. Ich habe aber gezeigt, dass dem nicht so ist und auch die Zersetzung, welche Chloral durch ätzende Alkalien erleidet, stimmt mit der Anschauung nicht, dass das Chloral zu intramolekularer Salzsäure-Abspaltung neigt.

Wenn man nun aber auch die Wasserzersetzung zur Erklärung unserer Reaction zu Hülfe nimmt, so ist es immer noch die Frage, durch welchen Mechanismus eben diese Zerlegung des Wassers eingeleitet wird. Dass Alkalien ohne Einfluss auf denselben sind, zeigen die oben angeführten Versuche mit Alkohol und Chloraleyan-

<sup>1)</sup> Ann. der Chem. 178, 294.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 634.

hydrat. Ob Blausäure dafür unentbehrlich ist, werden weitere Experimente zeigen <sup>1)</sup>. Dass eben über diese Fragen noch ein besseres Licht zu verbreiten ist, darin bin ich mit Hrn. Pinner vollkommen einverstanden und werde mich auch meinerseits, wie bisher, weiter bemühen, neues experimentelles Material zur Erreichung dieses Zweckes beizubringen.

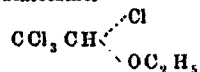
Gar nicht übereinstimmen kann ich aber mit Hrn. Pinner darin, dass „die Entstehung von Monochlorcrotonsäureäther aus Butylchloral und Cyankalium, ebenso wie die des Monochloracetanilids aus Chloralcyanid und Anilin durch meine theoretische Auffassung“ (also gleichzeitige reducirende und oxydirende Wirkung des Wassers) „nicht zu erklären sei“.

Das erstere war, so lange man das Butylchloral als Crotonchloral ansah, richtig und ich habe mich seiner Zeit auch in diesem Sinne ausgesprochen (Ann. 173, 302). Seitdem jener Irrthum beseitigt ist, stellt sich aber die Reaction zwischen Cyankalium und Butylchloral derjenigen mit dem gewöhnlichen Chloral vollkommen analog zur Seite. Augenscheinlich werden nämlich in diesem Fall nicht gleichzeitig 2 Atome Chlor durch Wasserstoff ersetzt, sondern erst eines, indem sich Bichlorbuttersäure bildet nach dem Vorgang:

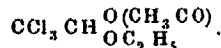


Diese Dichlorbuttersäure ist aber so unbeständig, dass sie sofort Salzsäure abspaltet und sich in Monochlorcrotonsäure verwandelt. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu erweisen, war die neu aufgefundene Reaction zwischen Chloral und Ferrocyankalium geeignet. Bei dieser bildet sich bichloressigsäures Salz und müsste sich normaler Weise bei Anwendung von Butylchloral bichlorbuttersäures Salz bilden. Hier würde aber die Reaction nicht stehen bleiben, sondern unter HCl-Abspaltung monochlorcrotonssäures Kalium entstehen. Die frei werdende Salzsäure muss dann aber weiter eine erhebliche Menge des

<sup>1)</sup> Um den Einfluss der Cyanwasserstoffsäure auf die Reaction kennen zu lernen, habe ich zwei Verbindungen in den Kreis der Untersuchung gezogen, nämlich den von Henry dargestellten Tetrachloräther



und den von V. Meyer durch Einwirkung von Chloracetyl auf Chloralalkoholat dargestellten Aether



Auf Cyankalium reagiren beide Körper träge. Giesst man aber in eine alkoholische Lösung von Tetrachloräther alkoholisches Kali, so findet unter Abscheidung von Chlorkalium eine stürmische Reaction statt. Wasser fällt aus der Flüssigkeit ein in seiner Hauptmenge zwischen 160–170° siedendes Oel, welches unter Wasser befindlich, heftig Brom absorbirt. Dieses Bromprodukt kann mit verdünnten Alkalien gewaschen werden und stellt dann ein farbloses Oel dar, welches sich beim Destilliren unter Bromabspaltung zersetzt.

letzteren Salzes zersetzen und bei der Reaction muss viel freie Monochlorcrotonsäure auftreten.

Dem ist vollständig so. 29 Gr. Butylchloral wurden mit 42 Gr. Ferrocyankalium und 500 Cc. Wasser gekocht. Die auftretenden Erscheinungen sind dieselben wie beim gewöhnlichen Chloral und der Versuch wurde in entsprechender Weise zu Ende geführt. Nach beendeter Reaction reagirte die filtrirte Flüssigkeit sehr sauer und Aether entzog derselben nahezu 8 Gr. fast reiner Monochlorcrotonsäure, welche durch ihren Schmelzpunkt und den Siedepunkt des aus ihr dargestellten Aethers identificirt wurde. Die eingedampfte wässrige Flüssigkeit enthielt noch viel monochlorcrotonsäures Kalium. Der erhaltene Rückstand wurde wieder mit wenig Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Es wurde dabei noch soviel krystallisirte Monochlorcrotonsäure erhalten, dass dies Verfahren — Zersetzung von Butylchloral mit Ferrocyankalium in wässriger Lösung — als zweckmässig zur directen Darstellung jener Säure aus Butylchloral empfohlen werden kann. Das Verfahren wäre zu dem Zweck natürlich dadurch zu vereinfachen, dass man das filtrirte Reactionsprodukt sofort mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure versetzte und dann mit Aether ausschüttelte.

Aus dem Versuch selbst folgt, dass die Bildung von Monochlorcrotonsäure statt Dichlorbuttersäure bei allen einschlagenden Reactionen theoretisch nicht anders zu erklären ist als die Bildung von Dichloressigsäure aus Trichloraldehyd.

Schwieriger ist es sich Rechenschaft über die Bildung des von Hrn. Pinner beobachteten Monochloracetanilids aus Chloralacetylcyanid und essigsaurem Anilin zu geben, wo normaler Weise Dichloracetanilid entstehen sollte. Wenn der von Pinner erhaltene Körper wirklich Monochloracetanilid ist <sup>1)</sup> und glatt, wie sonst die Dichlorderivate, aus der Chloralverbindung entsteht, so müsste — die Richtigkeit meiner oben entwickelten Anschauung vorausgesetzt — angenommen werden, dass hier ein zweites Molekül Wasser bei der Umsetzung thätig ist und während der Wasserstoff desselben das Dichloracetanilid reducirt, müsste sich gleichzeitig ein Oxydationsprocess abspielen, dessen Produkte dann unschwer zu fassen sein dürften. Dass ein derartiger Vorgang überhaupt möglich ist, machen die interessanten Versuche von Claus (diese Berichte VIII, 103) durchaus wahrscheinlich.

<sup>1)</sup> Die Angaben Hrn. Pinner's lassen die Vermuthung aufkommen, man habe es mit einem innigen Gemenge von Dichloracetanilid und Acetanilid zu thun, welches letztere ja fast nothwendig auch bei jener Reaction auftreten muss. Der sehr abweichende Schmelzpunkt und der schwankende Chlorgehalt der Analysen machen es jedenfalls erforderlich, diese Möglichkeit in Betracht zu ziehen.

392. W. Königs: Einwirkung von schwefliger Säure und von Sulfinsäuren auf Diazoverbindungen.

(Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. in München.)

(Eingegangen am 7. August.)

Das Verhalten von Diazobenzolsalzen gegen schwefligsaures Kali ist zuerst von Schmitt u. Glutz und von Strecker u. P. Römer beobachtet worden und hat später E. Fischer zur Auffindung der Hydrazine geführt. Ueber die Einwirkung von schwefliger Säure auf Diazoverbindungen in saurer Lösung liegen dagegen keine Angaben vor.

Versetzt man eine saure Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Diazobenzol mit einer concentrirten wässerigen Lösung von schwefliger Säure, so bleibt die Flüssigkeit anfangs klar, färbt sich bald roth und scheidet nach einigem Stehen in der Kälte unter Gasentwicklung voluminöse, rothe Flocken ab. Dieselben wurden filtrirt, ausgepresst und mit siedendem Chloroform extrahirt. Beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung, vollständiger auf Zusatz von Petroleumäther, fallen Blättchen aus, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren durch Kochen mit Alkohol oder Chloroform und etwas Thierkohle rein weiss erhalten wurden. Die Analyse ergab Zahlen, welche ziemlich mit der Formel  $C_{12}H_{12}N_2SO_2$  übereinstimmen.

	Gefunden.		Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2SO_2$
C	58.1	—	58.06
H	5.58	—	4.84
N	10.81	10.86	11.29
S	13.18	—	12.90.

Die Verbindung ist in der Kälte unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien; beim anhaltenden Kochen mit Wasser zersetzt sie sich, ohne eine Spur Phenol zu geben. Der Körper löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Eisessig. Er krystallisirt aus Alkohol in weissen, verfilzten Nadeln, fällt auf Wasserzusatze aus der alkoholischen Lösung in Blättchen. Die Liebermann'sche Reaction zeigt er nicht. Fehling'sche Lösung wird durch ihn beim Kochen reducirt.

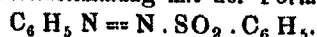
Dieses Verhalten wies darauf hin, dass man es nicht mehr mit einem Diazokörper zu thun hatte, sondern mit einem Hydrazinderivat. Und in der That zeigte sich bei dem Vergleich mit einer Verbindung von derselben empirischen Formel  $C_{12}H_{12}N_2SO_2$ , welche Herr E. Fischer mir gütigst zur Disposition stellte, und welche er aus Phenylhydrazin und Benzolsulfochlorid erhalten hatte,<sup>1)</sup> gleiches Verhalten gegen Lösungsmittel und gleiches Aussehen der Krystalle. Beide

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1007.

Verbindungen schmolzen neben einander, in Capillarröhrchen erhitzt, genau gleichzeitig bei  $145^{\circ}$  unter Gasentwicklung. Es ist demnach der aus Diazobenzolsalzen und schwefliger Säure entstehende Körper  $C_{12}H_{12}N_2SO_2$  identisch mit dem von Fischer erhaltenen Hydrazinderivat  $C_6H_5NH.NHSO_2.C_6H_5$ .

Zur Erklärung ersterer Bildungsweise dieses Körpers konnte man annehmen, es habe sich aus einem Theile des Diazobenzols unter Abspaltung der Gruppe  $N=N$  Benzolsulfinsäure gebildet, welche sich mit noch unzersetztem Diazobenzol vereinigt habe; das entstandene Produkt wäre dann durch die schweflige Säure reducirt worden.

Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, versetzte ich eine wässerige Lösung von reinem salpetersaurem Diazobenzol mit einer Lösung von benzolsulfinsaurem Natron im Ueberschuss, welche letztere ich nach der Vorschrift von Schiller und Otto<sup>1)</sup> darstellte. Die Flüssigkeit trübt sich momentan, und nach kurzer Zeit scheiden sich gelbe Krystalle ab. Dieselben wurden filtrirt, abgepresst, in wenig Chloroform gelöst und durch Petroleumäther gefällt. Die Analyse ergab ziemliche Uebereinstimmung mit der Formel



	Gefunden.	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2SO_2$
C	58.66	58.53
H	4.75	4.06
N	10.89	11.38
S	12.87	13.01.

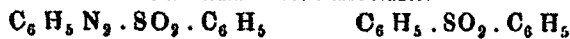
Zur Darstellung von grösseren Mengen dieses Körpers bedient man sich zweckmässiger einer Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Diazobenzol, wie man sie durch Vermischen der Lösungen von den betreffenden Anilinsalzen und von salpetrigsaurem Natron erhält, versetzt diese mit essigsaurem Natron und giebt sie zu der mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung von benzolsulfinsaurem Natron im Ueberschuss, lässt einige Zeit in der Kälte stehen, filtrirt und krystallisirt aus Alkohol um. Benzolsulfonsaures Natron reagirt unter denselben Bedingungen nicht auf Diazobenzolsalze. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man das benzolsulfinsaure Diazobenzol  $C_6H_5N=N.SO_2.C_6H_5$  in schön ausgebildeten, tafelförmigen, rothgelben Krystallen, welche nach den Messungen des Hrn. P. Friedländer im mineralogischen Institute der Universität Strassburg dem rhombischen Systeme angehören.

Das benzolsulfinsaure Diazobenzol schmilzt bei  $75-76^{\circ}$  unter Gasentwicklung. Es ist in der Kälte unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien; es löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform,

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1584.

Benzol leicht, in Petroleumäther schwer. Es verpufft sehr schwach, wenn man es auf dem Platinblech erhitzt. Beim Kochen mit Wasser giebt es allen Stickstoff ab und liefert Phenol. Von conc. Salzsäure, Salpetersäure und von conc. Kalilauge wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen und bleibt ungelöst; conc. Schwefelsäure löst es. Diese Beständigkeit theilt das benzolsulfinsaure Diazobenzol mit dem gelben diazobenzolsulfonsaurem Kali, zu welchem es in derselben Beziehung steht wie Sulfobenzid zu benzolsulfonsaurem Kali.

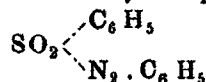
Benzolsulfinsaures Diazobenzol:



Diazobenzolsulfonsaures Kali:



Man könnte daher den Körper  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  als eine Art gemischten Sulfons; als ein Phenylidiazophenylsulfon



auffassen.

Das gelbe diazobenzolsulfonsaure Kali  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{K}$  geht durch Reduction über in das weisse Hydrazinderivat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{K}$ . Wird das benzolsulfinsaure Diabenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  in alkoholischer Lösung mit Eisessig und Zinkstaub in der Kälte reducirt, zur Beendigung der Reaction gekocht und das Filtrat mit Wasser und Salzsäure versetzt, so scheiden sich weisse Blättchen aus, welche sich identisch erwiesen mit dem aus Diazobenzol und schwefliger Säure und mit dem aus Phenylhydrazin und Benzolsulfochlorid dargestellten Hydrazinderivat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Die Reduction gelingt auch mittelst  $\text{SO}_2$  in alkoholischer Lösung. Die Verbrennung ergab:

	Gefunden.	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_2$
C	58.2	58.06
H	5.5	4.84

In allerneuester Zeit hat Hr. E. Fischer in der Oxydation mittelst gelben Quecksilberoxyds einen Weg gefunden, die Hydrazinderivate in die entsprechenden Diazoverbindungen überzuführen. Dies gelingt nun auch bei dem Körper  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , wenn man ihn in alkoholischer Lösung vorsichtig mit  $\text{HgO}$  erwärmt, rasch filtrirt und das erkaltete Filtrat mit Wasser versetzt. Die nach den drei oben angeführten verschiedenen Arten erhaltenen Produkte  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_2$  geben dabei dieselben gelben Krystalle von benzolsulfinsaurem Diazobenzol.

Die Einwirkung von schwefliger Säure und von Sulfinsäuren auf Diazoverbindungen, welche denen des Diazobenzols analog constituirt sind, scheint eine allgemeine zu sein. Wenigstens giebt Paradiazotoluol

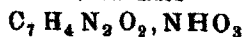
mit schwefliger Säure und mit Benzolsulfinsäure und mit letzterer auch das Paradiazophenetol Niederschläge, welche den im Vorigen beschriebenen ähnlich sehen. Um das Verhalten einer fetten Sulfinsäure zu prüfen, habe ich überschüssiges äthylsulfinsaures<sup>1)</sup> Natron in wässriger Lösung mit reinem salpetersaurem Diazobenzol versetzt. Die Flüssigkeit trübt sich alsbald und nach einiger Zeit scheidet sich ein rothgelbes Oel aus, welches nach längerem Stehen unter Wasser erstarrt und aus ätherischer Lösung weisse Krystalle absetzt; dieselben zersetzen sich beim Kochen mit Wasser unter Stickstoff-Entwicklung und Bildung von Phenol. Mit der genaueren Untersuchung jenes krystallisirten Produktes, sowie der Verfolgung der Reaction von Sulfinsäuren auf Diazoverbindungen überhaupt und namentlich mit der Frage, ob dieselbe noch weiterer Anwendung — auch auf Diazophenole — fähig ist, bin ich zur Zeit noch beschäftigt.

393. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

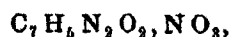
(Eingegangen am 8. August.)

I. Ueber die Structure der Diazoverbindungen der Sulfobenzolsäuren.

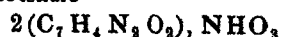
In diesen Berichten IX, 1653 bespricht Griess die Structure einiger Diazoverbindungen und zeigt, dass z. B. die salpetersaure Diazobenzoësäure formulirt werden muss



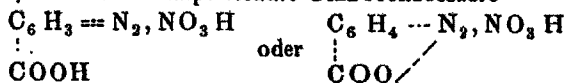
und nicht



denn nur die erste Formel lässt sich mit der Existenz der halb salpetersauren Diazobenzoësäure



in Einklang bringen. Wenn demnach bei Bildung dieser Diazoverbindungen der eintretende Stickstoff ausser den beiden At. H der Gruppe  $NH_2$  noch ein drittes At. H in der Amidobenzoësäure — und nicht in der Salpetersäure — ersetzt, so ist es noch die Frage, ob dieses dritte At. H dem Benzolkern oder der Gruppe  $COOH$  angehörte, ob also die salpetersaure Diazobenzoësäure

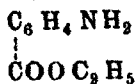


zu schreiben ist?

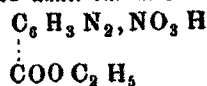
Auch hierauf giebt Griess ebendas. S. 1656 eine Antwort:

<sup>1)</sup> C. Pauly, diese Berichte X, 941.

Da auch der Aether der Amidobenzoësäure



eine der salpetersauren Diazobenzoësäure vollkommen entsprechende Diazoverbindung liefert, so kann für diese nur die Formel



aufgestellt werden, das dritte At. H wird mithin aus dem Benzolkern genommen.

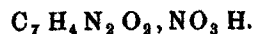
Obgleich nun die Structur der Amidosulfobenzolsäuren mit der der Amidobenzoësäuren grosse Aehnlichkeit besitzt, z. B.



so hat doch die an Stelle von  $\text{CO}_2 \text{H}$  in der Amidosulfobenzolsäure vorhandene Gruppe  $\text{SO}_3 \text{H}$  die Eigenschaften der letzteren so weit modificirt, dass das Verhalten gegen salpetrige Säure ein anderes geworden ist.

Während bei Behandlung der Amidobenzoësäure in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure die Diazobenzoësäure-Amidobenzoësäure entsteht, eine Verbindung an deren Bildung sich 2 Mol. Amidobenzoësäure betheiligen, erstreckt sich die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amidosulfobenzolsäuren in alkoholischer oder wässriger Lösung nur immer auf 1 Mol. der Säure. Die Diazoverbindungen der zahlreichen hier untersuchten Amidosulfobenzolsäuren sind immer durch Eintritt von 1 At. N an Stelle von 3 At. H in 1 Mol. der Amidosulfobenzolsäure entstanden.

Die Amidobenzoësäure in einer Säure aufgelöst, liefert bei Behandlung mit salpetriger Säure Verbindungen der Diazobenzoësäure mit der zugefügten Säure, z. B. die eben genannte salpetersaure Diazobenzoësäure



Ich habe vergeblich versucht, ähnliche Verbindungen aus den Amidosulfobenzolsäuren zu erhalten.

In einen Brei aus Metamidosulfobenzolsäure und Salpetersäure wurde unter Abkühlung salpetrige Säure geleitet und nach erfolgter Auflösung starker Alkohol hinzugefügt. Nach 12 Std. hatte sich eine Verbindung in kleinen Nadeln abgesetzt, von welcher noch mehr bei Vermischung der Mutterlange mit Aether gewonnen wurde. Diese Nadeln waren die Diazoverbindung der Sulfobenzolsäure  $\text{C}_6 \text{H}_4 \text{SO}_3 \text{N}_2$ , sie lieferten beim Erhitzen mit Wasser 15.7 pCt. N (ber. 15.2 pCt. N)



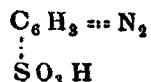
und nach der Zersetzung war in der wässrigen Lösung keine Salpetersäure nachzuweisen.

Auf gleiche Weise wurde die mit verdünnter Schwefelsäure angerührte Metamidofenylsulfobenzolensäure behandelt und dabei wieder die reine Diazoverbindung erhalten, die bei der Analyse 15.3 pCt. N lieferte und keine Schwefelsäure enthielt.

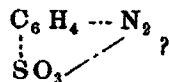
Die Metamidofenylsulfobenzolensäure in Bromwasserstoffsäure vertheilt, gab nach dem Einleiten von salpetriger Säure beim Fällen mit Weingeist ebenfalls nur die Diazoverbindung der Sulfobenzolensäure mit 15.4 pCt. N und frei von Bromwasserstoff.

Dieselben Versuche wurden endlich noch mit der Paramidofenylsulfobenzolensäure (Sulfanilsäure) ausgeführt und dabei dieselben Resultate gewonnen, woraus wohl geschlossen werden kann, dass die Diazoverbindungen der Sulfobenzolensäuren nicht fähig sind, mit Säuren Verbindungen einzugehen.

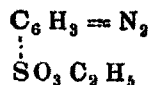
Ersetzt nun das 1 At. N in den Diazoverbindungen der Sulfobenzolensäuren die 2 At. H der Gruppe  $\text{NH}_2$  und 1 At. H im Benzolkern, wie dieses bei den Diazobenzoëssäuren der Fall ist, und ist ihre Formel



zu schreiben, oder tritt der N an Stelle der beiden At. H der Gruppe  $\text{NH}_2$  und des At. H in der Gruppe  $\text{SO}_3\text{H}$ , ist also die Formel wie ich angenommen habe



Die erste Formel müsste adoptirt werden, wenn es gelänge, aus dem Aether einer Amidofenylsulfobenzolensäure eine Diazoverbindung von der Formel

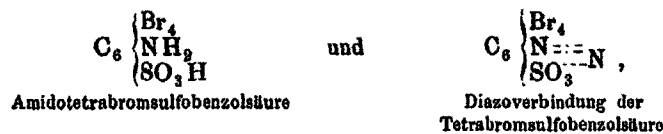


darzustellen.

Die Aether der Amidofenylsulfobenzolensäuren sind noch nicht bekannt und einige zu ihrer Gewinnung angestellte Versuche haben mir die gesuchten Verbindungen auch nicht geliefert. Das Silbersalz der Metanitrosulfobenzolensäure wurde mit einer Mischung von Weingeist und Jodäthyl übergossen, dabei bildete sich unter Wärmeentwicklung Jodsilber und die abgegossene weingeistige Lösung lieferte beim Verdunsten grosse, leicht schmelzbare Krystalle, ohne Zweifel Metanitrosulfobenzoläther. Dieselben wurden nicht genauer untersucht, sondern sogleich ein Theil mit Schwefelammonium, ein andrer mit

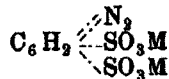
Zinnchlorür behandelt. Die Reaction trat unter starker Wärmeentwicklung ein, mit Schwefelammonium wurden jedoch nur harzige, schlecht charakterisirte Produkte, mit Zinnchlorür Metamidisulfobenzolsäure erhalten. Dass nach dieser oder anderen Methoden die Aether anderer Amidisulfobenzolsäuren nicht erhalten werden können, will ich nicht behaupten, es ist sogar wahrscheinlich, dass sie bei den gebromten Amidisulfobenzolsäuren entstehen. Ich habe diese Versuche aber vorläufig nicht weiter verfolgt, weil mir die gestellte Frage schon auf anderem Wege erledigt schien.

Beckurts<sup>1)</sup> hat im hiesigen Laboratorium die Amidotetrabromsulfobenzolsäure diazotirt und darauf mit Bromwasserstoffsäure in die Pentabromsulfobenzolsäure übergeführt. Die Bildung einer Diazoverbindung aus der Amidotetrabromsulfobenzolsäure ist aber nur möglich mit Annahme der Formeln:



und damit bewiesen, dass in den Diazoverbindungen der Sulfobenzolsäure 1 At. N die Wasserstoffatome der Gruppen  $\text{NH}_2$  und  $\text{SO}_3\text{H}$  in den Amidisulfobenzolsäuren vertritt.

An dieser Auffassung wurde ich zweifelhaft durch Resultate, welche Heinzelmann<sup>2)</sup> bei Untersuchung der Metadisulfobenzolsäure erhielt. Er bekam nämlich nicht nur bei Behandlung der sauren, sondern auch der neutralen Salze der Amidisulfobenzolsäuren mit salpetriger Säure Diazoverbindungen und glaubte nach einigen Analysen den letzteren die Formel



geben zu müssen. Denn offenbar muss bei Eintritt des N in die neutralen Salze Wasserstoff des Benzolkerns ersetzt werden, wenn der Wasserstoff der beiden  $\text{SO}_3\text{H}$  schon durch das Metall vertreten ist.

In der Abhandlung finden sich noch keine Angaben über die Diazoverbindungen der neutralen Salze und ich erwähnte dort, dass dieses den bisherigen Erfahrungen gar nicht entsprechende Verhalten zuvor genauer untersucht werden sollte.

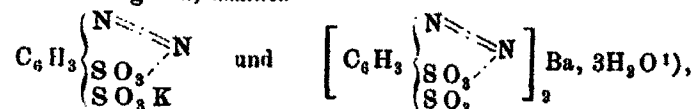
Die Untersuchung hat ergeben, dass das neutrale Kalium- und Bariumsalz der  $\beta$ -Amidisulfobenzolsäure<sup>3)</sup> in wässriger Lösung mit

<sup>1)</sup> Diese Ber. IX, 479; Ann. 181, 225.

<sup>2)</sup> Ann. 188, 178.

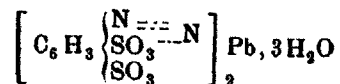
<sup>3)</sup> Ann. 188, 170.

salpetriger Säure behandelt, dieselben Diazoverbindungen wie die sauren Salze geben, nämlich

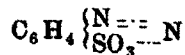


und dass aus den von diesen Verbindungen abfiltrirten Mutterlaugen die salpetersauren Salze des Kaliums und Bariums krystallisiren. Beim Einleiten der salpetrigen Säure werden also die neutralen Salze durch Wegnahme von 1 At. des Metalls in die sauren Salze und diese dann in die Diazoverbindungen übergeführt.

Ganz so übersichtlich ist der Verlauf beim Diazotiren des neutralen  $\alpha$ -amidosulfobenzolsauren Bariums und Bleis<sup>2)</sup> nicht. Die concentrirte wässrige Lösung des Bariumsalzes erstarrt beim Einleiten salpetriger Säure zu einer Gallerte, die sich bald in mikroskopische Prismen umsetzt; wird längere Zeit salpetrige Säure hindurchgeleitet, so löst sich der Niederschlag wieder und Weingeist fällt aus der Lösung mikroskopische, vierseitige Tafeln, welche aber bei mehreren Analysen Zahlen lieferten, die nicht auf die Zusammensetzung der Diazoverbindung (weder der vom neutralen noch sauren Salz sich ableitenden) passten. Vollkommen ähnlich verhielt sich das Bleisalz bei gleicher Behandlung, aber bei diesen war das letzte Produkt, wie Eigenschaften und Zusammensetzung bewiesen, die Diazoverbindung des sauren Bleisalzes



Die Existenz von Diazoverbindungen, welche sich von den neutralen Salzen der Disulfobenzolsäuren ableiten, konnte also nicht erwiesen werden und damit ist der Einwurf beseitigt, welcher gegen die Formel der Diazosulfobenzolsäure



hätte erhoben werden können.

## II. Ueber die Zersetzung der substituirtten Sulfobenzolsäuren mit Wasser und Säuren in höherer Temperatur.

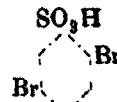
Seit der vorläufigen Veröffentlichung<sup>3)</sup> über diesen Gegenstand habe ich mich fortwährend mit demselben beschäftigt und bin dabei zu Resultaten gelangt, welche allerdings nicht so einfach sind, wie es nach den ersten Versuchen schien, aber von besonderem Interesse

<sup>1)</sup> L. c. 188, 176.

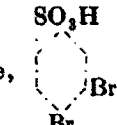
<sup>2)</sup> L. c. - 169.

<sup>3)</sup> Diese Ber. X, 315.

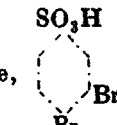
zu werden versprechen, weil sie über den Einfluss, den die Stellung der Elemente auf die Eigenschaften der Verbindungen ausübt, Aufschluss geben können. Das bis jetzt vorliegende Material genügt freilich noch nicht, daraus mit Sicherheit theoretische Folgerungen zu ziehen, ich werde mich daher auch auf Mittheilung einiger That- sachen beschränken.

Paradibromsulfobenzolsäure,  Br. Mit Wasser auf

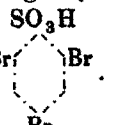
220° erhitzt tritt keine Zersetzung ein. Mit concentrirter Bromwasser- stoffsäure ist nach 8 St. bei derselben Temperatur theilweise, bei 250° dagegen vollständige Zersetzung in Schwefelsäure und Paradibrom- benzol (Schmelzp. 89°) erfolgt.

Orthodibromsulfobenzolsäure,  Br. Diese Säure ist

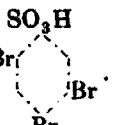
in höherer Temperatur gegen Bromwasserstoffsäure viel beständiger als die vorige. Nach achtstündigem Erhitzen mit concentrirter Brom- wasserstoffsäure auf 220° ist geringe, auf 250° bedeutendere Zer- setzung in Schwefelsäure und ein flüssiges Dibrombenzol, ohne Zweifel Orthodibrombenzol, eingetreten.

Metadibromsulfobenzolsäure,  Br. Sie ist nach mehr-

stündigem Erhitzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure auf 180° vollständig in Schwefelsäure und Metadibrombenzol — in Schnee und Kochsalz nicht erstarrendes Oel — zerlegt. (Langfurth.)

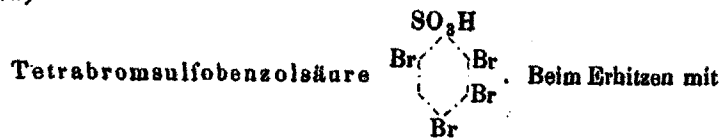
Tribromsulfobenzolsäure,  Br. Mit verdünnter Salz-

säure ist nach 4 St. bei 140—150° noch keine Zersetzung eingetreten, mit rauchender Salzsäure in derselben Zeit bei derselben Temperatur vollständige in Schwefelsäure und Tribrombenzol (Schmelzp. 118.5°) (Bässmann).

Tribromsulfobenzolsäure  Br. Concentrirte Brom-

wasserstoffsäure zersetzt sie in einigen Stunden bei 200° in Schwefel-

säure und Tribrombenzol (feine Nadeln, Schmelzpunkt 44°) (Langfurth).

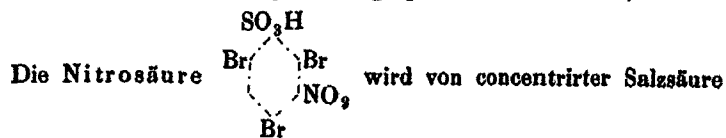


concentrirter Bromwasserstoffsäure oder Salzsäure auf 150° ist sie schon in einigen Stunden in Schwefelsäure und Tetrabrombenzol (Schmelzpunkt 98.5°) zerlegt (Langfurth).

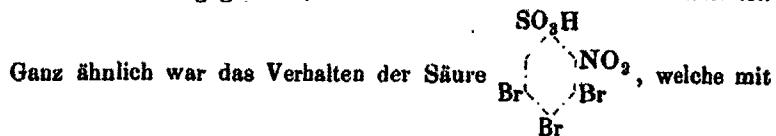
Die nitrirten Sulfobenzolsäuren sind noch nicht auf ihr Verhalten gegen Wasser bei höherer Temperatur untersucht. Mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure erhitzt, erleiden sie häufig eine tiefer gehende Zersetzung, welche schon durch das Auftreten rother Dämpfe angezeigt wird.



trirter Salzsäure 3 Std. auf 140° erhitzt bleibt sie unverändert, nach 5 Std. ist sie bei 180—185° zum grössten Theil in Schwefelsäure und Nitrotribrombenzol (Schmelzp. 125°) gespalten (Bässmann).



erst bei 220° angegriffen, dabei treten rothe Dämpfe auf und es hat sich eine aus Weingeist in Nadeln krystallisirende und bei 53° schmelzende Verbindung gebildet, welche aber nicht Nitrodibrombenzol ist.

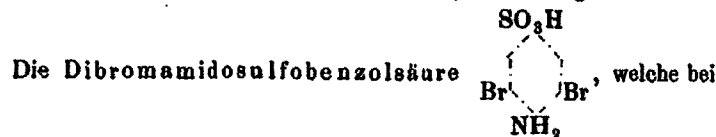


conc. Bromwasserstoffsäure 6 Std. auf 210° erhitzt auch reichlich rothe Dämpfe entwickelte und ein in Wasser unlösliches, aus Weingeist in schönen Nadeln krystallisirendes Produkt lieferte, das aber, wie die zwischen 149° und 230° liegenden Schmelzpunkte der verschiedenen Krystallisationen lehrten nur ein Gemenge war.

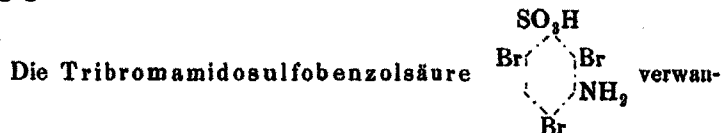
Nach diesen Erfahrungen habe ich vorläufig diese Reactionen bei den Nitrosäuren nicht weiter verfolgt.

Auch bei vielen Amidosulfobenzolsäuren schien mir die Zersetzung beim Erhitzen mit Wasser in einer Weise vorzugehen, welche kaum einen Rückschluss auf die Structur der Säure gestattete. Nachdem

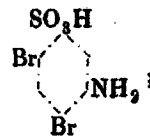
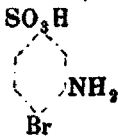
jedoch die Untersuchungen mit mehr Material wiederholt und die Reaktionsbedingungen vielfach modificirt wurden, erkannte ich, dass die zuerst abgeschiedenen gebromten Aniline durch die in Freiheit gesetzte Schwefelsäure in höherer Temperatur weiter zersetzt wurden, eine Beobachtung, welche vollkommen mit den Angaben Fittig's<sup>1)</sup> über die Zersetzung des Parabromanilins bei der Destillation und beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° übereinstimmt. Von den in Untersuchung befindlichen Bromamidosulfobenzolsäuren wähle ich zwei aus, um ein Bild von den stattfindenden Metamorphosen zu geben.



Behandlung der Sulfanilsäure mit Brom entsteht, wird schon bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser auf 150° zerlegt. Dabei treten Schwefelsäure und ein in der verdünnten Säure unlösliches Produkt auf, welches durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden kann und auch mit Wasserdämpfen theilweise leicht überdestillirt. Wird zuerst mit Wasserdämpfen destillirt, so verflüchtigt sich ein farbloses Oel, das in der Vorlage krystallinisch erstarrt und aus Weingeist in schönen, farblosen Nadeln anschiesst, aber nicht aus einer, sondern aus zwei Verbindungen besteht, die in wechselnden Mengen auftreten. Beide krystallisiren in Nadeln und besitzen, der Brombestimmung nach, die Zusammensetzung des Dibromanilins, die eine schmilzt jedoch bei 70—71°, die andre erst bei 84°. Die mit den Wasserdämpfen nicht oder sehr schwer flüchtige Verbindung ist das gewöhnliche, bei 119° schmelzende Tribromanilin. Die Quantität, in welcher die einzelnen Verbindungen auftreten, ist aber abhängig von der Dauer des Erhitzens und der Höhe der Temperatur und der Verlauf des Processes scheint nach den bis jetzt vorliegenden Versuchen der folgende zu sein. Zuerst tritt Spaltung in Dibromanilin (wahrscheinlich das mit dem Schmelzp. 84°) und Schwefelsäure ein, letztere bewirkt dann Umsetzung des Dibromanilins in Tribromanilin und Bromanilin, das aus der schwefelsäurehaltigen Lösung mit Ammoniak gefällt werden kann. Für das Auftreten der beiden Dibromaniline mit dem Schmelzp. 70° und 84° kann ich noch keine Erklärung geben.



<sup>1)</sup> Ann. 188, 28.

150° schnell in die Dibromamidosulfobenzolsäure  wird diese mit Wasser 4 Std. auf 250° erhitzt, so bildet sich zuerst die Bromamidosulfobenzolsäure  und zuletzt Met-  
amidosulfobenzolsäure.

Abweichend von den übrigen Säuren wird bei diesen nicht die Gruppe SO<sub>3</sub>H, sondern das Br gegen H ausgetauscht, der dabei aus dem Wasser abgeschiedene Sauerstoff wird wahrscheinlich auf einen Theil der Substanz oxydirend wirken, wofür das Auftreten braun gefärbter, bei längerem Erhitzen theerigen Produkte spricht.

Greifswald, 7. Aug. 1877.

### 394. Carl Reischauer: Das Juglon (Nucin).

(Aus dessen Nachlasse mitgetheilt von Griessmayer).

In früheren Jahrgängen von Buchner's Repertorium der Pharmacie (V. und VII.) war von Reischauer und Vogel gemeinschaftlich über einen neuen Körper berichtet worden, welchen beide HH. aus den grünen Schalen der Wallnüsse (*Juglans regia*) dargestellt hatten. Dieser anfangs Nucin, später aber Juglon genannte Körper krystallisirt in langen, gelben Nadeln, sublimirt schon bei 90° C. und löst sich in Ammon mit prachtvoll rother Farbe auf. Er enthält keinen Stickstoff. Die Elementaranalyse des Juglons und seiner Kupferverbindung ist meines Wissens noch nirgends publicirt, und so übergebe ich denn das, was sich hierüber im Nachlasse Reischauer's, meines verehrten und leider allzufrüh dahingeshiedenen Freundes findet, der Oeffentlichkeit. Das in der Zwischenzeit von Phipson (Cts. rend. t. 69, pag. 1372) mit demselben Rohmaterial dargestellte Regianin scheint mit dem Juglon identisch, aber nur weniger rein gewesen zu sein.

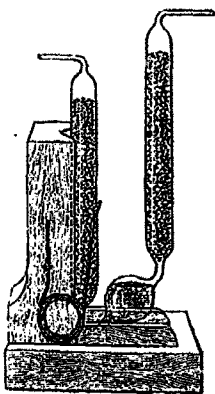
Ich lasse nunmehr wörtlich folgen, was sich in Reischauer's Manuscript hierüber findet:

Da wir durch die Operationen vom verwichenen Herbste mit hinlänglichem Materiale versehen waren, so konnten wir nun daran denken, die Specialuntersuchung des vorliegenden Körpers zu beginnen. Bei der Flüchtigkeit des Körpers schien es nicht rathsam, die Mischung mit Kupferoxyd auch nur bei wenig erhöhter Temperatur durch die

Luftpumpe auszutrocknen, und es wurde darum ein anderer Weg der Mischung mit dem Kupferoxyd angewendet. Das entsprechend vorgerichtete Verbrennungsrohr wurde zunächst mit dem von der Substanz freibleibenden ganz heiss beschickt, dann ein loser Asbestpfropf aufgesetzt und eine zweite Menge Kupferoxyd, bestimmt für die Mischung mit der Substanz, heiss eingefüllt.

Nach dem Erkalten in der durch Kork geschlossenen Röhre wurde die Substanz rasch eingebracht und im nächsten Falle durch Umschütteln mit dem Kupferoxyd gemengt. Dann wurde ein zweiter Asbestpfropf aufgesetzt, etwas stark, um die Wärmeleitung völlig herabzustimmen und die Röhre nun bis zur Mündung mit abermals ganz heissem Kupferoxyd gefüllt.

Auf diese Weise ist die Gefahr des Wasseranziehens vom Kupferoxyd auf's Möglichste entfernt und die flüchtige Substanz doch gegen den Einfluss der Wärme geschützt. Diese Art der Anordnung der Mischung zwischen zwei Asbestpfropfen ist auch namentlich noch da zu empfehlen, wo durch die Asche der zu verbrennenden Substanz das Kupferoxyd verunreinigt wird; die zur Mengung mit der Substanz gedient habende Schicht ist alsdann leicht von dem nicht verunreinigten Kupferoxyd zu trennen. Diese Verbrennungen wurden wieder (wie die Analysen des Cyankupferammons) mit dem Sauerstoffstrome, der erst ein Uförmiges Rohr mit Kalilauge, dann zwei mit engl. Schwefelsäure und endlich noch eins mit Stückchen Kalihydrats gefüllt passirte, beendet. Wir wollen bei dieser Gelegenheit einschaltungsweise ein wenig näher auf die Construction der zwei für diesen und ähnliche Zwecke von uns gebrauchten sog. Uförmigen Röhren eingehen. Die



beiden verticalen mit Bimsteinstückchen gefüllten Schenkel sind unten statt wie gewöhnlich einfach umgebogen, durch eine in der Richtung des Gasstromes schräg nach oben ansteigende Kugel verbunden. In ihr sammelt sich der Ueberschuss der Flüssigkeit für die Benetzung des Bimsteins, und der Gasstrom ist genöthigt, diesen Antheil der Flüssigkeit als Gasblasen zu passiren, wodurch eine um so völligere Ausnutzung der Wirkung der Flüssigkeit bezweckt wird. Durch Neigung der Schenkel ist es leicht, vor jeder Operation den Bimstein aus dieser Vorrathskammer der Beschickungsflüssigkeit neu zu imprägniren. Um die lästigen Korkverbindungen zu umgehen, sind Einströmungs- und Ausströmungsrohr direct an die Schenkel angelöthet, nachdem dieselben zuvor mit dem Bimstein angefüllt wurden. Als Halter für diese Röhren dient die hölzerne, mit dreieckiger Rinne zur Aufnahme des einen Schenkels versehene



Vorrichtung. Durch eine Feder von Eisendraht mit doppelter Spiralfwindung, deren Ende rechtwinkelig umbogen ist und auf den einen Schenkel drückt, wird der Apparat darin festgehalten, ist indess leicht behufs Reinigung oder neuer Beschickung etc. durch Abbiegen der Feder auszulösen. Als Anheftung der letzteren dient ihr anderes, gleichfalls aber weniger lang im rechten Winkel umbogenes und zugespitztes Ende, das nagelartig in das Holz hineingeschlagen wird und ein weiter unten befindlicher, hufeisenförmiger kleiner Krampen, der den Draht der Feder umfassend, in das Holz eingeschlagen ist.

Das Trocknen des Juglons geschah im Exsiccator und zeigte dasselbe auch bei längerem Verweilen darin keine Gewichtsabnahme; es scheint also durchaus nicht hygroskopisch zu sein. Verwendet wurden für die Analyse schöne reingelbe Nadeln, durch Sublimation erhalten.

Den 1. Febr. Juglon lufttr. . . . .	0.266	} const.
Bis 7. - - - im Exsic. . . . .	0.266	
Zurück bei der Elem.-Anal. . . . .	0.012	
Dh. Substanz . . . . .	0.254	
Kaliapparat nachher . . . . .	40.579	
- vorher . . . . .	39.938	
Dh. Kohlensäure. . . . .	0.641	
Zugehörig Ca Cl-Rohr nachher . . . . .	22.036	
- vorher . . . . .	22.031	
Dh. weitere CO <sub>2</sub> . . . . .	0.005	
Kohlensäure im Ganzen . . . . .	0.646 od. 69.36 pCt. C.	
Chlorcalciumrohr nachher . . . . .	25.078	
- vorher . . . . .	24.989	
Dh. Wasser . . . . .	0.089 od. 3.89 pCt. H.	

Berechnen wir nun aus diesen Daten das Atomverhältniss unserer Verbindung, so ergibt sich:

	Gefunden.	Atomverhältniss.	: d 3.344.	: d 3.890.
C	69.36 pCt.	: 6 = 11.560	3.756	2.972
H	3.89 -	: 1 = 3.890	1.163	1.0
O	26.75 -	: 8 = 3.344	1.000	0.86.

Ein ähnliches Resultat lieferte eine zweite Elementaranalyse, in derselben Weise ausgeführt, bis auf die Mischung mit dem in der Röhre erkalteten Kupferoxyd, die dabei mittelst des korkzieherartig gewundenen Drahtes ausgeführt wurde, also in der offenen Röhre geschah, nach der Mischung folgt wieder, wie in der vorigen Operation, ein grosser Asbestpfropf und dann heisses Kupferoxyd bis zur Mündung.

Substanz im Exsic. . . . .	0.267
Zurück . . . . .	0.011
Dh. Substanz . . . . .	0.256
Kaliapparat nachher . . . . .	41.4045
- vorher . . . . .	40.763

Dh. Kohlensäure . . . . .	0.6415
Zugehörig Ca Cl-Rohr nachher	22.114
- - - - - vorher .	21.107
Dh. Kohlensäure . . . . .	0.007
Kohlensäure im Ganzen . . .	0.6485 od. = 69.09 pCt. C.
Chlorcalciumrohr nachher . .	25.165
- - - - - vorher . . .	25.076
Dh. Wasser . . . . .	0.089 od. = 3.86 pCt. H.

Hieraus erhält man wieder für das Atomverhältniss:

	Gefunden.	Atomverhältniss.	: $\frac{1}{6}$ 3.86.	: $\frac{1}{8}$ 3.881.
C	69.09 pCt.	: 6 = 11.515	2.98	3.406
H	3.86 -	: 1 = 3.86	1.00	1.141
O	27.05 -	: 8 = 3.381	0.88	1.000
	100.00.			

Die Resultate dieser beiden Analysen lassen wohl keinen Zweifel, dass das Atomverhältniss zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff wie 1 : 3 in unserer Substanz ist; dagegen entspricht der Sauerstoffgehalt keinem so einfachen Verhältnisse.

Die Zusammensetzung nähert sich offenbar sehr der des Chinons,  $C_{12}H_4O_4$ , mit dem der Körper auch durch seine übrigen Eigenschaften eine entschiedene Verwandtschaft darthut, nach der Analyse aber offenbar weniger Sauerstoff enthalten würde. Die empirische Zusammensetzung nähert sich der Formel  $C_{36}H_{12}O_{10}$ , d. h. dem Dreifachen der Formel des Chinons weniger 2 Aeq. Sauerstoff, welche Aufstellung indess noch einer weiteren Bestätigung bedarf. Vergleichen wir die aus jener Formel abgeleitete Zusammensetzung mit der gefundenen, so erhalten wir:

	Gefunden		Berechnet		Mittel d. Anal.
	I.	II.	$C_{36}H_{12}O_{10} = 308$		
C	69.36	69.09	70.13	216	69.23
H	3.89	3.86	3.90	12	3.87
O	26.75	27.05	25.97	80	26.90
	100.00	100.00	100.00	308	100.00.

Es musste zur weiteren Controlle der Zusammensetzung und des Aequivalents unserer Substanz nun zunächst wünschenswerth sein, eine constante Verbindung derselben mit einem bekannten Körper darzustellen. Die Indifferenz des Körpers setzt der Auffindung derartiger Verbindungen indess ein grosses Hinderniss entgegen. Die ausgezeichnete Reaction mit Kupfer, die für den Körper so besonders characteristisch ist, musste uns bestimmen, uns zunächst fest an diese zu halten und eine Abscheidung der dabei sich bildenden rothen Verbindung anzustreben. Dieselbe gelang auch endlich in höchst zufriedenstellender Weise. Wenn man eine alkoholische Lösung des

sublimirten Juglons mit einer gleichfalls alkoholischen Lösung oder auch wässerigen von essigsaurem Kupfer versetzt, so tritt zunächst wieder die früher schon erwähnte rothe Färbung ein, bei Anwendung des essigsauren Kupfers folgt dieser aber zugleich eine reichliche Ausscheidung broncefarbig metallisch glänzender, kleiner Krystalle, die bei durchfallendem Lichte schön violett erscheinen. Hier ist also unsere Substanz im Stande, die Affinität der Essigsäure zum Kupferoxyd zu überwinden und diese auszutreiben, wovon die nachfolgende Notiz den Grund angeben dürfte. Um die Ausscheidung grösserer Krystalle zu bewirken wurde versucht, für diesen Zweck die heissen alkoholischen Lösungen des Juglons und neutralen essigsauren Kupfers zu vermischen und dabei die Kupferlösung zuvor im Wasserbade erwärmt. Hierbei begann dieselbe indess alsbald sich milchig zu trüben und schied alsdann braunes Kupferoxydhydrat (?) aus, während die überstehende Flüssigkeit stark saure Reaction annahm. Es zerfällt also die alkoholische Lösung des essigsauren Kupferoxyds schon bei geringer Temperaturerhöhung in die sich ausscheidende Base und freie Säure. Die Flüssigkeit ging jedoch bei der Filtration trübe durch das Filter und gestattete daher nicht recht ein Urtheil über die Vollständigkeit dieser Zerlegung. Dieser Uebelstand zeigte sich nicht bei einer in einem Glasrohre eingeschmolzenen Probe, die einige Zeit bei  $108^{\circ}$  im Kochsalzbade erhalten war; als in ihr der ausgeschiedene Niederschlag abfiltrirt wurde, enthielt das Filtrat nur noch eine Spur von Kupfer, die Zerlegung war also wohl eine vollständige. Beim Verdunsten der bis zum Zerfallen erhitzten alkoholischen Lösungen löste sich das ausgeschiedene Kupferoxyd indess wieder und es regenerirte sich neutrales essigsaures Kupfer.

Ein ähnliches Zerfallen in der Wärme ist ja auch an den wässerigen Lösungen des essigsauren Eisens und der essigsauren Thonerde bereits bekannt. Aus diesem Verhalten erklärt sich indess wohl ungezwungen die Bildung der Juglonkupferverbindung durch Vermischen der beiden alkoholischen Lösungen. Die des essigsauren Kupfers ist schon bei gewöhnlicher Temperatur dem Zerfallen äusserst nahe und die Verwandtschaft des Juglons zum Kupferoxyd zwang dasselbe daher, sie wirklich stattfinden zu lassen. Wie aus dem früheren bereits hervorgeht, wird diese Verbindung durch stärkere Säuren wieder zerlegt und kann alsdann das unveränderte Juglon durch Aether daraus wieder aufgenommen werden. — Es folgten jetzt einige einleitende Versuche, den Gehalt von Kupfer in dieser neuen Verbindung zu ermitteln, um auf deren Resultat eine exacte Methode der Darstellung derselben zu gründen. Die dafür zunächst verwandte Methode war, das Juglonkupfer in Wasser vertheilt durch Schwefelsäure zu zersetzen und zugleich das ausgeschiedene Juglon durch Aether aufzunehmen, dann

aber das Kupferoxyd durch Natronlauge auszufällen und als CuO zu wägen. Dieses ergab nun:

Juglonkupfer lufttr. . . . .	0.609
2 Asp. tr. Luft bei 100° C. . . . .	0.562
1 - - - - -	0.560
1 - - - - -	const.
Kupferoxyd . . . . .	0.111

und für das durch Extraction mit Aether wiedergewonnene Juglon:

1. Extraction . . . . .	0.300
2. - . . . .	0.130
3. - . . . .	0.038
4. - . . . .	0.004
Dh. Juglon im Ganzen wiedererhalten . . . . .	0.472
Dazu das gefundene CuO . . . . .	0.111
Giebt gefunden . . . . .	0.583
Angewandtes Juglonkupfer . . . . .	0.560.

Hier wurde also durch die Addition der bei der Analyse gefundenen Componenten ein Mehr über das Gewicht der angewandten Substanz erhalten. Wenn anders hier kein analytischer Fehler obwaltet, das Juglon also wiederum vollständig trocken zur Wägung kam, kein Alkali im Kupferoxyd eingeschlossen blieb u. s. w., so würde dieses Resultat dafür sprechen, dass die bei 100° getrocknete Kupferverbindung metallisches Kupfer in die Formel des Juglons an die Stelle von H substituirt enthalte, also unter Abscheidung von Wasser sich bilde. Nimmt man diese Voraussetzung an, so würde man also durch Wiederaufnahme dieses Wassers bei der Analyse eine dem dem Kupfergehalte äquivalente Wassermenge als Ueberschuss erhalten haben müssen. Dieses giebt aber:

Angewandte Substanz . . . . .	0.560
Die 0.111 CuO äquivalente Wassermenge . . . . .	0.025
Dh. Summe . . . . .	0.585
Gefunden . . . . .	0.583.

Ungeachtet der Uebereinstimmung dieser beiden letzten Werthe bedarf indes die erwähnte Voraussetzung einer weiteren experimentellen Bestätigung. Leitet man aus dem gefundenen Kupferoxydgehalt und der angewandten, bei 100° trockenen Substanz die mit einem Aequivalent Cu oder CuO verbundenen Menge Juglons (resp. deshydratirten Juglons) ab, so hat man:

Anf 1 Aequivalent Cu kommen 160.6 Th.,

wollte man die Formel  $C_{36}H_{12}O_{10}$  halbiren, wodurch also  $C_{18}H_6O_5$  entstände, so würde dieses 154 als Aequivalent-Gewicht geben, und wenn gar noch ein Aequivalent HO bei der Bildung der Kupferverbindung, ausgeschieden wurde nur  $145 = C_{18}H_5O_4$  als mit Cu

verbunden; Werthe die von den gefundenen beträchtlich abweichen. Ebenso ergibt sich für den procentischen Cu- und CuO-gehalt:  
 Gefunden auf 100 Thle. Juglonkupfer bei 100° C. 15.83 pCt. Cu.  
 oder CuO - - - - - 19.66 - CuO.

Die Formel  $C_{18}H_5CuO_5$  verlangt aber 17.16 pCt. Cu.  
 und ebenso  $C_{18}H_6O_5CuO$  . . . . . 16.36 - Cu.

Es ist indess wohl unstatthaft, diese Speculation auf die rationelle Formel unserer Verbindung auf Grund dieser einzigen einleitenden Bestimmung weiter fortführen zu wollen. Die analytischen Daten reichen indess hin, uns die annähernde Menge von CuO anzugeben, welche wir bei der Darstellung unserer Kupferverbindung dem Juglon zuzufügen haben. Es verlangt nämlich demnach:

1 Thl. Juglon . . . 0.6227 Thle. CuO. Ac.HO,

welches Verhältniss also den weiteren Darstellungsoperationen zu Grunde zu legen ist.

### 395. F. Wöhler: Berichtigung.

Um den Schein leichtfertiger Angaben abzuwehren, sehe ich mich zu folgender Bemerkung genöthigt: Hr. Classen tadelt im vorigen Hefte die angeblich von mir vorgeschlagene Methode der quantitativen Trennung des Eisens vom Kobalt und Nickel. Ich habe hiervon kein Wort gesagt. In der No. 6, Seite 546 von mir mitgetheilten Notiz ist nur von der Trennung des Arsens von jenen Metallen durch Oxalsäure die Rede, nur zum Zweck der Reindarstellung und nicht zur quantitativen Bestimmung derselben.<sup>1)</sup>

### 396. Rud. Biedermann u. S. Gabriel: Die Rothfärbung gelber Ziegelsteine.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Juni von Hrn. Rud. Biedermann.)  
 (Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXXVII.)

Bei den in neuerer Zeit ausgeführten Rohbauten bedient sich der Architekt häufig der gelben Ziegelsteine zur äusseren Bekleidung der Bauwerke. Diese gelben Steine werden aus einem stark kalkhaltigen Ziegelthon angefertigt, der sich in seiner Zusammensetzung dem Thonmergel nähert. Beim Brennen dieses Materials, besonders wenn dasselbe im Hoffmann'schen Ringofen geschieht, macht der Fabrikant aber oft die unliebsame Erfahrung, dass die gelbe Fläche des Steines

<sup>1)</sup> In dieser Notiz ist am Schluss zu lesen: das aufgelöste Eisen, statt die aufgelösten Eisenmassen; denn viel Eisen kann sich nicht auflösen, da der Kupfergehalt in solchen Erzen in der Regel nur gering ist.

durch mehr oder weniger grosse, flammenartig geformte, rothe Flecken unterbrochen ist. Es ist dies nur eine Oberflächenfärbung, die selten tiefer als ein Millimeter in das Innere des Steines eindringt. Natürlich wird dadurch ein solcher gefleckter Stein zur äusseren Hülle eines Bauwerkes untauglich.

Vor Kurzem erhielten wir einen derartig rothgeflamnten gelben Ziegelstein, dessen analytische Untersuchung wir hier zur Sprache bringen wollen, da der Gegenstand wichtig genug ist, um jedes analytische Ergebniss darüber mitzuthellen und um auch in der D. chem. Gesellschaft einiges Interesse zu erregen.

Der Stein zeigte im Innern eine homogen gelbe Farbe, war aber an denjenigen Stellen der Oberfläche, die dem Anschein nach hauptsächlich von den Feuergasen getroffen waren, dunkelroth gefärbt. Die Rothfärbung war bis zur Dicke von höchstens 2 bis 3 Millimeter in die Masse eingedrungen. Die Analyse des rothgefärbten und des gelben Theiles ergab folgende Resultate:

	Rother Theil.	Gelber Theil.
Kieselsäure . . . . .	53.96	57.55
Thonerde . . . . .	10.29	11.98
Eisenoxyd . . . . .	6.25	10.05
Magnesia . . . . .	1.76	1.51
Kalk . . . . .	16.70	17.85
Schwefelsäure . . . . .	11.10	0.88
	<hr/>	<hr/>
	100.07	99.53.

Wie man bemerkt, ist der Stein aus stark kalkhaltigem Thon gebrannt worden. Diese Analyse stimmt im Grossen und Ganzen merklich mit den beiden einzigen Analysen zweier rothgeflamnter gelber Ziegel überein, die bis jetzt veröffentlicht und von Hrn. H. Seger ausgeführt worden sind.<sup>1)</sup> Wie aus diesen, so ist auch aus unserer Analyse ersichtlich, dass die verschiedene Färbung nicht in einem überwiegenden Gehalt an Eisenoxyd im rothgefärbten Theil und einem Gehalt an Eisenoxydul im gelben Theil ihren Grund hat; denn weder in dem einen, noch in dem andern ist Eisenoxydul vorhanden, ja in dem gelben Theil wurde erheblich mehr Eisenoxyd gefunden, als in dem rothen. Dagegen findet man den charakteristischen Unterschied in der Zusammensetzung der beiden verschieden gefärbten Massen in dem Gehalt an Schwefelsäure. Der rothe Theil enthält davon 11.10 pCt., der gelbe nur 0.88 pCt.; in den Analysen des Hrn. Seger sind für jenen 8.49 bezw. 19.39 pCt., für diesen 0.61 und 0.74 pCt. Schwefelsäure angegeben.

<sup>1)</sup> H. Seger, Notizblatt des deutschen Vereins für Fabrikation von Ziegeln, Thonwaaren, Kalk und Cement. VIII. Jahrg., S. 280.

Wenn wir die Schwefelsäure aus der Zusammensetzung der rothen Masse eliminiren, so erhalten wir für letztere die folgenden Zahlen:

Kieselsäure . . . . .	60.63
Thonerde . . . . .	11.56
Eisenoxyd . . . . .	7.02
Magnesia . . . . .	1.90
Kalk . . . . .	18.76.

Die Zusammensetzung wird dadurch derjenigen des gelben Theiles ziemlich ähnlich. Eine wesentliche Differenz zeigt sich nur im Gehalt an Eisenoxyd und Magnesia. Diesem Umstand begegnen wir auch in einer der Seger'schen Analysen.

Der verschiedene Gehalt an Schwefelsäure scheint demnach die Ursache der verschiedenen Färbung zu sein. Dass sie nicht in verschiedenen Oxydationsstufen des Eisens liegt, lehrte noch folgender Versuch. Es wurden Proben beider Massen im zugeschmolzenen Glasrohr mit conc. Schwefelsäure zersetzt, und alsdann wurde das in Lösung gegangene Eisenoxydul durch Titriren mit Kaliumpermanganat bestimmt. Wir erhielten

für den rothen Theil	0.55 pCt. FeO
- - gelben -	0.54 - -

Durch diesen Versuch ist zugleich festgestellt, dass die in den beiden ersten Analysen gefundene Schwefelsäure als solche (d. h. als schwefelsaurer Kalk) in dem Stein vorhanden gewesen sein muss, da etwa anwesender Schwefelwasserstoff (Schwefelmetall) oder schweflige Säure bei der Aufschliessung einen grossen Theil des Eisenoxyds zu Eisenoxydul reducirt haben würde.

Woher kommt nun diese Schwefelsäure? Die Antwort auf diese Frage kann wohl nur die sein: aus dem schwefelhaltigen Brennmaterial. Es ist eine bei den Ziegelfabrikanten wohl bekannte Erfahrung, dass die Rothfärbung der gelben Ziegel besonders bei Anwendung von Steinkohle als Brennmaterial, weniger wenn Torf und Holz benutzt wird, eintritt.

In Bezug auf die Art und Weise der Wirkung der Schwefelsäure schliessen wir uns einer bereits von Hrn. Seger<sup>1)</sup> bei der Discussion seiner Analysen geäusserten Ansicht an. Die gelbe Färbung rührt von einem Eisenoxyd-Kalk-Silicat her. Durch Hinzutritt von Schwefelsäure wird dieser Verbindung Kalk entzogen, und jetzt gelangt die rothfärbende Kraft des Eisenoxyds, oder vielmehr des Eisenoxydsilicats zum Ausdruck.

Nun ist in den Verbrennungsproducten des schwefelhaltigen Brennmaterials natürlich nicht Schwefelsäure, sondern schweflige Säure enthalten. Wir fanden in der Literatur keine Angabe darüber, dass

<sup>1)</sup> a. a. O.

schweflige Säure, Sauerstoff und Kalk mit Leichtigkeit Gyps bilden. Wohl ist bekannt, dass schwefligsaurer Kalk beim Erhitzen in Schwefelcalcium und schwefelsauren Kalk zerfällt. Directe Versuche lehrten uns, dass, wenn ein Gemisch von feuchtem Schwefligsäuregas und ebenfalls durch Wasser geleiteter Luft über glühenden Kalk geleitet wird, schwefelsaurer Kalk in nicht unbeträchtlicher Menge sich bildet. Schwefelwasserstoff resp. Schwefel treten in dem Reactionsproducte, wenn überhaupt (nicht immer wurde ihre Anwesenheit beobachtet), so doch in einer im Vergleich zum schwefelsauren Kalk winzigen Menge auf: ihr Vorhandensein würde die vorherige Existenz von schwefligsaurem Kalk voraussetzen, der auch ohne Zuthun des Sauerstoffs eine gewisse Menge schwefelsauren Kalk liefern würde. Es leuchtet ein, dass bei Gegenwart von Sauerstoff die letztere zunehmen wird.

Das Correlat zu dieser leichten Bildung von Calciumsulfat unter oxydirenden Einflüssen ist die schon längst bekannte leichte Reducirbarkeit des Gypses zu Schwefelcalcium, worauf uns Hr. Sarnow unlängst durch den Nachweis aufmerksam gemacht hat, dass die in der Porcellanglasur bisweilen vorkommenden schwarzen Pünktchen ihre Entstehungsursache in der Reduction des in der Glasur enthaltenen Gypses zu Schwefelcalcium haben.

Die Construction des Hoffmann'schen Ringofens bringt es mit sich, dass in demselben stets ein Ueberschuss von Luft vorhanden ist, zumal in der Abtheilung, in welcher die eben fertig gebrannten Objecte den Process des Abkühlens beginnen, wo aber die Hitze zur Bildung des schwefelsauren Kalke noch ausreichend ist. Es folgt also für den Techniker, dass zur Herstellung gelber Ziegelsteine aus kalkhaltigem Thon bei Anwendung schwefelhaltigen Brennmaterials „periodische Oefen“, welche ein reducirtes Feuer gestatten, sich besser eignen als die continuirlichen Ringöfen; dass aber ein möglichst schwefelfreies Brennmaterial die sicherste Bürgschaft für den gewünschten Erfolg gewährt.

**397. S. Gabriel u. A. Michael: Ueber die Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf Säureanhydride.**

II. Mittheilung.

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

**I. Einwirkung des Natriumacetats auf Phtalsäureanhydrid und Essigsäureanhydrid. Darstellung von Phtalylessigsäure.**

Der auf Seite 391 f. dieses Jahrganges von uns gegebenen Beschreibung der Darstellung und Eigenschaften der Phtalylessigsäure haben wir noch Folgendes hinzuzufügen.



Es empfiehlt sich statt des dort angegebenen Verhältnisses [1 Mol. Phtalsäureanhydrid (148), 2 Mol. Acetanhydrid (204), 1 Mol. Natriumacetat (82)] in Reaction zu bringen

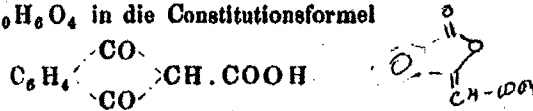
- 1 Th. Phtalsäureanhydrid
- 2 - Acetanhydrid
- 0.2 - trockenes Natriumacetat.

Das Gemisch wird am Luftkühlrohr 2 Stunden am Sieden erhalten, wobei nach und nach Lösung des Natriumacetates verbunden mit Bräunung der Flüssigkeit eintritt. Hierauf wird ca.  $\frac{2}{3}$  des angewandten Essigsäureanhydrides abdestillirt — destillirt man weiter ab, so tritt heftige Kohlensäureentwicklung und Zersetzung der Phtalylessigsäure ein — und die hinterbleibende, braune Flüssigkeit noch heiss mit dem 4—6fachen Volumen Eisessigs versetzt; sofort findet Abscheidung der gewünschten Säure in feinen, glänzenden Blättchen statt, die man vortheilhaft noch vor völligem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt, wenn man Beimengungen von Phtalsäureanhydrid vermeiden will, und mit Eisessig auswäscht. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig, besser aus kochendem Nitrobenzol erhält man die Phtalylessigsäure in farblosen, breiten Nadeln. Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, worin der Körper nur sehr wenig löslich ist, zeigen die Kryställchen die in voriger Mittheilung erwähnte gekrümmte Form. Die Nitrobenzol-Mutterlaugen scheiden bei völligem Erkalten kleine Mengen eines gelben, feinnadligen Körpers ab, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Die Ausbeute an Säure beträgt bei gut geleiteten Operationen ca. 14 pCt. des angewandten Phtalsäureanhydrids. Dabei ist vor Allem auf möglichste Trocknung der in Reaction gebrachten Stoffe zu achten, indem schon die durch die Phtalylessigsäurebildung hervorgebrachte, geringe Wassermenge das noch unzersetzte Essigsäureanhydrid genügend durch Essigsäure verdünnt, um seine Wirkung aufzuheben; wenigstens lässt sich direct mit dem abdestillirten Gemisch von Essigsäure und -Anhydrid keine neue Portion Phtalsäureanhydrid bearbeiten; es ist zuvor eine Fractionirung unumgänglich nöthig und alsdann das von 136° an Uebergehende allein in Anwendung zu bringen.

Die von der rohen Phtalylessigsäure abfiltrirten Eisessig-Mutterlaugen werden vom Eisessig grösstentheils durch Destillation befreit und dann in kochendes Wasser gegossen, wobei sich viel eines braunen, noch nicht untersuchten Harzes abscheidet; das davon befreite Filtrat giebt zur Trockniss gebracht und destillirt ungefähr 50 pCt. des in Arbeit genommen Phtalsäureanhydrides zurück. Die Menge des Harzes [ca. 30 pCt. des angewandten Phtalsäureanhydrides] wird erheblich vermehrt und die Ausbeute an Phtalylessigsäure herabgemindert, je länger man die Digestion des Reactionsgemisches über die vorgeschriebene Zeit ausdehnt.

Wir haben in der vorigen Mittheilung die Bruttoformel der Phtalylessigsäure  $C_{10}H_8O_4$  in die Constitutionsformel



aufgelöst: wir meinen, dass die folgenden Umbildungen der Säure durch verschiedene Agentien dieser Annahme zur Stütze dienen können.

1) Verhalten der Phtalylessigsäure gegen Alkalien.

Wird Phtalylessigsäure in kalter Kali- oder Natronlauge gelöst, so dass ein Theil der Säure im Ueberschusse vorhanden zurück bleibt, so resultirt eine neutrale Lösung, aus der auf Salzsäurezusatz Phtalylessigsäure mit ihren alten Eigenschaften gefällt wird. Hatte man dagegen mit überschüssigem Alkali versetzt, so ruft Salzsäure keine Fällung hervor, dagegen wird aus der angesäuerten Lösung beim Stehen, schneller beim Reiben mit einem Glasstab eine weisse Krystallmasse abgeschieden, die nach dem Umkrystallisiren aus ca. 70° warmem Wasser in glasglänzenden, breiten Nadeln mit rechtwinklig angesetzter Endfläche auftritt, welche bei 90° unter Gasentwicklung schmelzen.

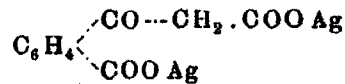
Die Analyse zeigt, dass der Körper unter Aufnahme zweier Moleküle Wasser aus der Phtalylessigsäure entstanden ist, dass ihm also die Formel



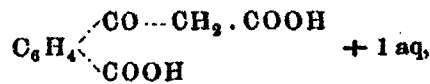
zukommt, wonach sich

	berechnet:	Gefunden:
C	53.10 pCt.	52.99 pCt.
H	4.43 -	4.50 -

Die Basicität dieses sauer reagirenden Körpers festzustellen, wurde er in einer unzureichenden Menge Ammoniaks gelöst, filtrirt, und mit Silbernitrat das Silbersalz als feinkörnig krystallinische, weisse Fällung daraus abgeschieden. Bei 70° getrocknet, zeigte es durch Glühen einen Silbergehalt von 51.45 pCt. Ag. Die Formel  $C_{10}H_8O_6 Ag_2$  verlangt 51.18 pCt. Ag. Dem Silbersalz kommt also die Formel



zu; dementsprechend hat die freie Säure die Formel

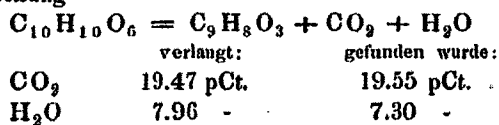


wonach man sie als eine

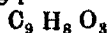
Benzoylessig (ortho) carbonsäure bezeichnen kann.

Wird die alkalische oder einfach wässrige Lösung der Säure einige Zeit gekocht, oder wird die Säure geschmolzen, so giebt sie ein Molecül Kohlensäure und Wasser ab, und es hinterbleibt ein Körper von der Zusammensetzung  $C_9H_8O_3$ ; diese Gewichtsmengen wurden durch einen Versuch festgestellt.

Die Gleichung



Die Formel des Spaltungsproductes



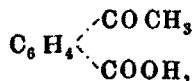
wurde auch durch directe Analyse bewiesen.

	Berechnet:	Gefunden:
C	65.85 pCt.	65.92 pCt.
H	4.88 -	4.96 -

Zur Reinigung des Körpers löst man ihn in wenig heissen Wassers, woraus er beim Erkalten in feinen Tröpfchen ausfällt, die sehr bald zu breiten, in Gruppen vereinigten, glasglänzenden Krystallen erstarren. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $114-115^\circ$ ; schon bei  $100^\circ$  indess sintert der Körper, wenn gepulvert, zusammen und verflüchtigt sich langsam. Er hat einen rein süssen Geschmack. Auf Platinblech erhitzt, verdampft er ohne Rückstand.

Die Verbindung  $C_9H_8O_3$  ist eine einbasische Säure, denn mit Ammoniak neutralisirt und mit Silbernitrat gefüllt, bildet sie ein in langen, glänzenden Nadeln krystallisirendes, in Wasser ziemlich lösliches Silbersalz, dessen Silbergehalt sich zu 40.23 pCt. ergab; die Formel  $C_9H_7O_3 \cdot Ag$  verlangt 39.85 pCt. Das Bariumsalz (aus der Menge Bariums berechnet, welche von einer gewogenen Menge des Körpers in Berührung mit Wasser und Bariumcarbonat gelöst worden war und als Bariumsulfat gefüllt wurde) ergab 29.66 pCt. Ba. Aus  $C_9H_7O_3 \cdot ba$  berechnet sich 29.59 pCt. Ba.

Es ergibt sich somit folgende aufgelöste Formel für den Körper  $C_9H_8O_3$ :



das heisst

Acetophenon (ortho) carbonsäure.

Die Salze der Säure scheinen sehr wenig krystallisationsfähig; wenigstens trocknen das Blei- und Bariumsals an der Luft oder im Vacuum zu einem farblosen Syrup und schliesslich zu einer glasigen Masse auf. Das Ammoniakalsalz ist ebenfalls äusserst löslich und giebt im Vacuum radialfaserig kreisförmige Krystallaggregate.

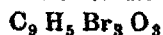
Die Acetophenoncarbonsäure bildet sich ferner unter Kohlensäureentwicklung direct aus der Phtalylessigsäure, wenn man diese mit Wasser auf 200° erhitzt.

Bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die Keton-säure entsteht ein Oel, mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

2) Verhalten der Phtalylessigsäure gegen Halogene.

Phtalylessigsäure mit verdünntem Eisessig und Brom übergossen, löst sich langsam unter Kohlensäureentwicklung auf; dampft man die entstandene Lösung auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt ein dickes, nach einiger Zeit erstarrendes Oel, welches leicht in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser, fast gar nicht in kaltem Wasser löslich ist. Mit viel heissem Wassers gelöst, scheidet sich das Reactionsproduct beim Erkalten in langen, farblosen Nadeln ab, die unter vorherigem Erweichen bei 159.5—160° schmelzen.

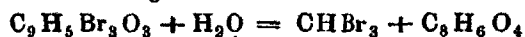
Die Elementaranalyse erwies sie als nach der Formel



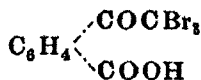
zusammengesetzt, wonach sich

	berechnet:	Gefunden:
C	26.93 pCt.	27.00 pCt.
H	1.25 -	1.38 -
Br	59.85 -	59.25 -

Versucht man durch Alkalien aus dieser Verbindung die entsprechenden Salze zu gewinnen, so tritt völlige Zersetzung ein und zwar nach der Gleichung:



d. h. der Körper wird in Bromoform und Phtalsäure gespalten, wie einerseits durch Isolirung des Bromoforms, Geruch, Isonitril- und Ameisensäurebildung, andererseits durch Schmelzpunkt- und Silbersalzbestimmung dargethan wurde. Einen Ausdruck für dies Verhalten giebt die Constitutionsformel



das heisst, der Körper ist als

Tibromacetophenon (ortho) carbonsäure aufzufassen, und sein Verhalten ähnelt dem des Pentabrom- und Hexabromacetons, welche sich nach Cloez<sup>1)</sup> resp. Gruber und Weidel<sup>2)</sup> mit Ammoniak in Bromoform und Dibrom- resp. Tribromacetamid spalten.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 122, 121.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1148.

Bei dem Durchleiten von Chlor, am besten bei der Temperatur des Wasserbades, durch verdünnten Eisessig, in dem Phtalylessigsäure suspendirt ist, tritt bald Lösung ein, und man erhält, wenn man genau wie vorher verfährt, einen Körper von der Formel



	Berechnet:	Gefunden:
C	40.37 pCt.	40.21 pCt.
H	1.87 -	1.92 -
Cl	39.81 -	39.90 -

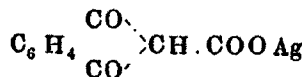
Sein Schmelzpunkt liegt bei  $144^\circ$ ; im Aeussern und in der Löslichkeit ist die Verbindung der vorher beschriebenen völlig ähnlich und zerfällt auch analog durch Alkalien in Phtalsäure und Chloroform, kann somit als

Trichloracetophenon (ortho) carbonsäure bezeichnet werden.

3) Verhalten der Phtalylessigsäure gegen Ammoniak.

Wird Phtalylessigsäure in einer unzureichenden Menge Ammoniaks gelöst und die abfiltrirte Lösung mit Silbernitrat gefällt, so erhält man einen zuerst schleimigen, bald pulverigen, weissen Niederschlag von phtalylessigsäurem Silber (stickstofffrei).

Die Formel



verlangt 36.36 pCt. Ag. Das Salz ergab 36.54 pCt. Ag.

Versetzt man die ammoniakalische Lösung der Säure mit Salzsäure, so entsteht eine schleimige, weisse Abscheidung, welche die Flüssigkeit zu einer Gallerte erstarren macht. Diese weisse Verbindung löst sich nach dem Auswaschen sehr leicht in Alkohol; man krystallisirt sie vortheilhaft aus heissem Wasser, worin sie schwer löslich ist, und erhält nach dem Erkalten farblose, seidenglänzende, zu Büscheln oder kugeligen Aggregaten vereinte Nadeln, die um  $200^\circ$  unter Schäumen schmelzen.

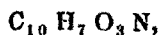
Die Analyse ergab

C 63.51, H 3.76, N 7.97 pCt.

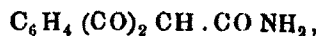
Die berechneten Werthe

C 63.49, H 3.70, N 7.41 pCt.

beziehen sich auf die Formel



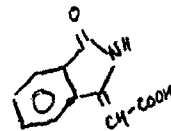
was sich als



das heisst als

Phtalylacetamid

deuten lässt.



## 4) Verhalten der Phtalylessigsäure gegen Schwefelsäure.

Es ist bei der Darstellung von Phtalylessigsäure eines als Nebenproduct auftretenden, in feinen, gelben Nadeln krystallisirenden Körpers Erwähnung geschehen. Derselbe Körper findet sich, allein in sehr kleinen Quantitäten (Bruchtheilen eines Procentes) ohne nachweisbare Mengen von Phtalylessigsäure, wenn man das zur Darstellung derselben dienende Gemenge in geschlossenen Röhren einige Stunden auf 170—190° erhitzt, wobei freie Kohlensäure auftritt, die von der Zersetzung der anfänglich gebildeten Phtalylessigsäure herrührt. Directe Versuche ergaben, dass in der That durch fortgesetzte Einwirkung von Acetanhydrid und Natriumacetat auf fertige Phtalylessigsäure Bildung des gelben Körpers unter Kohlensäureentwicklung (neben Harz) stattfindet, doch sind die entstehenden Mengen zu gering, als dass sich eine Darstellung darnach verlohnte. Nun zeigte sich, dass bei Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Phtalylessigsäure mit Leichtigkeit jene Verbindung entsteht. Zu dem Ende wird Phtalylessigsäure mit dem 50fachen Gewicht conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade  $\frac{1}{2}$  Stunden erhitzt; die Flüssigkeit färbt sich dunkel, Kohlensäure entweicht beim Schütteln, und wenn man nach dem Erkalten die Lösung Feuchtigkeit aus der Luft anziehen lässt oder mit Eisessig versetzt, so entsteht ein gelbgrauer Niederschlag, der abfiltrirt und mit Kalilauge<sup>1)</sup> extrahirt, einen dunkelgelben Körper zurücklässt, welcher aus Nitrobenzol umkrystallisirt, dieselben haarfeinen, schwefelgelben Nadeln darstellt, wie das oben erwähnte Nebenproduct. Die gelben Nadeln schmelzen über 300°, verflüchtigen sich schliesslich in gelben Dämpfen und sind unlöslich resp. nur spurenweise löslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, etwas mehr löslich in siedendem Nitrobenzol.

Die Analysen des Körpers, von denen sich I auf eine als Nebenproduct gewonnene, II auf eine durch Schwefelsäure dargestellte Portion bezieht, ergaben

$$\text{I. C} = 84.09, \text{H} = 3.36 \text{ pCt.}$$

$$\text{II. C} = 84.11, \text{H} = 3.30 \text{ - ,}$$

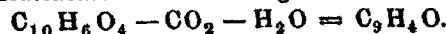
die berechneten Werthe

$$\text{C} = 84.37, \text{H} = 3.13 \text{ pCt.}$$

beziehen sich auf die Formel

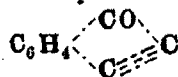


wonach die Verbindung aus einem Molecüle Phtalylessigsäure unter Abgabe von Kohlensäure und Wasser gebildet scheint:



<sup>1)</sup> Der alkalische Auszug giebt mit Salzsäure einen flockigen, Eisenoxyd ähnlichen Niederschlag, der sich in Säuren mit johannisbeerrother Farbe löst.

Mit Zugrundelegung der Constitutionsformel der Phtalylessigsäure könnte man für den gelben Körper die Formel



aufstellen.

Spätere Versuche sollen indess die Natur des Körpers weiter feststellen.

5) Verhalten der Phtalylessigsäure gegen Natriumamalgam.

Es wird eine Lösung

von 1 Thl. Phtalylessigsäure  
in 6 Thl. gew. Natronlauge  
mit 2 Thl. Wasser  
und 8 Thl. Alkohol

versetzt, der Einwirkung von 200 Thl. 1½ procentigen Natriumamalgams 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unterworfen. Die alkoholische Lauge giebt sodann eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure übersättigt eine weisse, pulverige Fällung (A), welche man alsbald abfiltrirt; das Filtrat lässt entweder direct oder etwas eingeengt demantglänzende Nadeln (B) auskrystallisiren. A wird durch Umkrystallisiren aus viel kochenden Wassers in feinen, verästelten Kryställchen rein erhalten; es ist in Alkohol leicht löslich, und schmilzt bei 173—175°; einmal geschmolzen, nimmt es den Schmelzpunkt 150—151° an und hat sich damit, wie ein Vergleich der sonstigen Eigenschaften zeigte, in den Körper B verwandelt, mit dem es übrigeis isomer ist. B ist in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich.

Die Analyse ergab für

	A	B	auf C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> berechnet:
C	62.56	62.37	62.50
H	4.36	4.31	4.17.

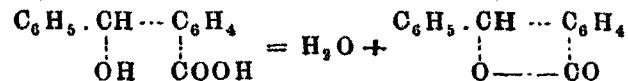
Beide Körper unterscheiden sich also von der Phtalylessigsäure durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff, resp. von der oben erwähnten (wasserfreien) Benzoylessigcarbonsäure, die ja durch das Auflösen der Phtalylessigsäure in überschüssiger Natronlauge entstanden war, durch einen Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff. Von einander unterscheiden sich aber die beiden Isomeren wesentlich dadurch, dass A zweibasisch, B einbasisch ist. Es ergab nämlich ein Silbersalz von A an Ag 52.83 pCt., der Formel C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub> entsprechen 53.20. pCt. Das Bleisalz von A gab 51.89 pCt. Pb, aus der Formel C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Pb berechnet sich 52.14 pCt. Ersteres Salz ist eine schleimige, letzteres eine pulverig-krystallinische, weisse Fällung.

Dem entgegen stellt das Silbersalz von B eine in seidenglänzenden Nadeln krystallisierende Verbindung dar und hat die Formel  $C_{10}H_7O_4Ag$ , denn die Analyse des Salzes ergab an Silber:

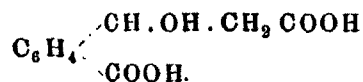
I. 35.90 pCt. II. 35.92; ber. 36.12 pCt.

Die Portion II ist mit einer Quantität der Säure B dargestellt, welche durch einmaliges Schmelzen der Säure A erhalten war.

Eine vorläufige Erklärung der Constitution des einen dieser beiden Hydrokörper zu geben gestattet Roterings u. Zincke<sup>1)</sup> Beobachtung, dass bei Einwirkung von nasc. Wasserstoff auf Ketonsäuren — und als solche ist die Benzoylessigcarbonsäure aufzufassen — zunächst 2 Wasserstoffatome von der CO-Gruppe aufgenommen werden, dass aber leicht Wasserabspaltung unter Bildung eines inneren Anhydrides stattfindet: so giebt  $\alpha$ - wie  $\beta$ -Benzoylbenzoesäure reducirt die entsprechenden Benzhydrilsäuren, welche alsbald in Wasser und ein lactidartiges Anhydrid zerfallen nach der Gleichung:



Dem entsprechend wird die Benzoylessigcarbonsäure zunächst zwei Atome Wasserstoff aufnehmen:



Durch Austritt der Elemente des Wassers aus dieser Verbindung kann sowohl eine ein- wie zweibasische Säure entstehen; hiernach würde der einbasische Körper als ein inneres Anhydrid der Benzhydrillessigorthocarbonsäure aufzufassen sein; der zweibasische ist vielleicht eine Zimmtorthocarbonsäure. Selbstverständlich werden wir darauf die Körper weiter zu untersuchen haben.

## II. Einwirkung von Natriumacetat auf ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid und Bernsteinsäure.

Die lebhafte Reactionsfähigkeit der Phtalyllessigsäure veranlasste uns die Herstellung eines Condensationsproductes des Phtalsäureanhydrides mit einem zweibasischen Fettsäureanhydride zu versuchen. Als leicht zu beschaffendes Material haben wir das Bernsteinsäureanhydrid gewählt. Es gelang uns jedoch nicht, unter Anwendung von Natriumacetat eine Condensation der beiden Anhydride zu bewerkstelligen; nimmt man aber Bernsteinsäure statt des Anhydrides, so geht die Reaction leicht und glatt vor sich. Zu dem Ende wird ein Gemisch gleicher Gewichtstheile Phtalsäureanhydrides und Bernsteinsäure mit  $\frac{1}{2}$  Gewichtstheil Natriumacetates am Luftkühlrohr 1 bis

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 631; Zincke VIII, 319.

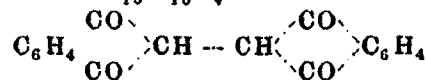


2 Stunden gelinde erhitzt; die anfangs klare Schmelze nimmt bald tiefgelbe Farbe an und erstarrt im Laufe der gedachten Zeit zu einer krystallinischen, gelbrothen Masse; ist dies geschehen, so unterbricht man die Operation, während welcher eine beständige Kohlensäureentwicklung stattfindet, deren Aufhören auch in der That das Ende der Reaction anzeigt.

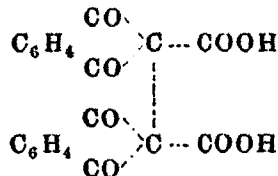
Der Rückstand wird nach mehrmaligem Auskochen mit Wasser und Weingeist aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt. Die Analyse der Krystalle ergab:

	Berechnet.	I.	II.	III.
C <sub>18</sub>	74.48	74.53	74.56	74.68
H <sub>10</sub>	3.45	4.12	4.09	4.05
O <sub>4</sub>	22.07	—	—	—

Die Verbindung stellt zolllange, gelbe Nadeln dar, die in Wasser und Alkohol unlöslich sich sehr schwer in heissem Eisessig, leichter dagegen in heissem, hochsiedenden, aromatischen Flüssigkeiten lösen, wie Nitrobenzol, Anilin und Benzoylchlorid. Der Schmelzpunkt liegt über 350°; die Formel C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> löst sich in



auf und der Bildung einer solchen Verbindung geht wahrscheinlich die Entstehung eines Körpers von der Formel



voran, der durch Kohlensäureabspaltung sich in den gelben Körper verwandelt, welcher demnach als

Aethinorthophenylendiketon oder Aethindiphtalyl zu bezeichnen ist.

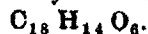
Jenes Zwischenproduct zu isoliren ist uns nicht gelungen; es scheint leicht zersetzbar, wie wenigstens die gleich zu Anfang der Operation beginnende Kohlensäureentwicklung andeutet.

#### 1) Verhalten des Aethindiphtalyls gegen Kalilauge.

Die Leichtigkeit, mit der Phtalyllessigsäure durch Alkalien Wasser aufnimmt, liess auch hier die Aufnahme von 2 Moleculen Wasser und Bildung einer zweibasischen Säure erwarten. Dem entsprach der Versuch. Das Aethinphenylendiketon löst sich beim Kochen mit verdünnter Kalilauge langsam, besser im geschlossenen Rohr bei 100°. Nach erfolgter Lösung versetzt man die gelb gefärbte Flüssigkeit mit

Salzsäure, wodurch die neue Säure als rasch krystallisirendes Oel ab-  
geschieden wird.

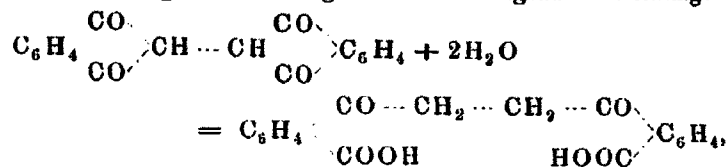
Zur Reinigung wird die wässerige Lösung desselben mehrfach mit  
Thierkohle behandelt. Die Analyse führte zur Formel



	Berechnet.	Gefunden.
C	66.25 pCt.	66.26 pCt.
H	4.29 -	4.69 -

Die Verbindung stellt dicke Prismen dar, die nicht in kaltem  
Wasser, leicht in Alkohol löslich sind. Schmelzpunkt: 165.5° bis  
166.5°.

Die Bildung der Säure ergibt sich aus folgender Gleichung:



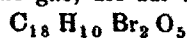
man kann die neue Säure also als

(Ortho) Phenylenäthylenketoncarbonsäure

bezeichnen. Sie löst sich in Alkalien, freien wie Kohlensäuren, sowie  
in Ammoniak leicht auf. Die concentrirte Lösung des Ammoniaksalzes  
liefert beim langsamen Verdunsten schöne Blättchen; ihre Lösung giebt  
mit Kupfersulfat einen bläulichweissen, mit Bleinitrat weissen Nieder-  
schlag der entsprechenden Salze. Ebenso erhält man das Silbersalz  
in kleinen, röthlich gefärbten Blättchen, die in heissem Wasser nur  
wenig löslich sind; es ergab 39.62 pCt. Ag., ber. 40 pCt. Ag.

2) Verhalten des Aethindiphtalyls gegen Brom.

Wirkt im geschlossenen Rohr bei 100° ein Ueberschuss von Brom  
auf Aethindiphtalyl, welches mit verdünntem Eisessig (ca. 20 pro-  
centig) übergossen ist, so entsteht ein Körper, der einige Male aus  
Alkohol krystallisirt Werthe gab, die zur Formel

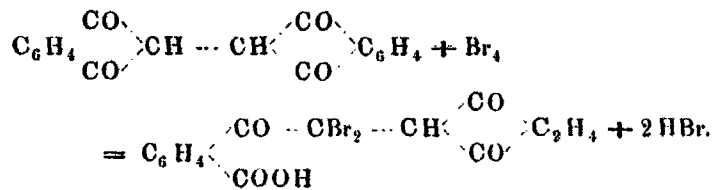


führen.

	Gefunden.	Berechnet.
C	46.73	46.35
H	2.41	2.15
Br	34.19	34.33

Der Körper stellt farblose, gut ausgebildete, glänzende, häufig  
nach einer Axe entwickelte Octaëder dar, ist in Alkohol, nicht in  
Wasser löslich. Durch kochenden Eisessig scheint er Zersetzung zu  
erleiden, da er dadurch eine tiefgelbe Farbe annimmt. Sein Schmelz-  
punkt liegt bei 285—287°.

Die Bildung der Verbindung aus dem Aethindiphtalyl geht durch Substitution zweier Wasserstoffatome durch Br<sub>2</sub> und Aufnahme eines Molecils Wasser vor sich:



Dass bei Gegenwart überschüssigen Broms nur die eine Seite des Diketons durch Wasseraufnahme gesprengt werden sollte, erscheint uns bemerkenswerth, wir werden daher diesen Körper einer eingehenden Untersuchung unterwerfen.

Salze darzustellen, gelingt nicht; der Körper löst sich zwar beim Erwärmen in Alkalien, erleidet aber dabei eine Zersetzung.

398. Ferd. Tiemann u. K. L. Reimer: Ueber Ortho- und Para-Aldehydosalicylsäure, sowie Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure und die Umwandlung dieser Verbindungen in Phenoldicarbonsäuren. (Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXXIX; vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit haben Hr. K. Reimer und der eine von uns<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Chloroform auf stark alkalische Lösungen von Salicylsäure und Paroxybenzoësäure berichtet. Unter diesen Bedingungen bilden sich aus der Salicylsäure zwei Aldehydsäuren, von denen die eine schwer, die andere leicht löslich in heissem Wasser ist. Bei der Abspaltung von Kohlensäure geht die erstere in Paroxybenzaldehyd, die zweite in Orthoxybenzaldehyd (Salicylaldehyd) über; die schwer lösliche Verbindung ist daher Para-Aldehydosalicylsäure, die leicht lösliche Ortho-Aldehydosalicylsäure genannt worden.

Aus der Paroxybenzoësäure entsteht bei der obigen Reaction nur eine Aldehydsäure, welche in Wasser schwer löslich ist; gleichzeitig wird ein Theil der Paroxybenzoësäure in Paroxybenzaldehyd umgewandelt. Die soeben erwähnte Aldehydoparoxybenzoësäure hat, da sie bei der Abspaltung von Kohlensäure Orthoxybenzaldehyd liefert, den Namen Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure erhalten.

Wir haben die Untersuchung der obigen Aldehydsäuren fortgesetzt und dieselben namentlich in die entsprechenden Dicarbonsäuren übergeführt.

Den früheren Mittheilungen über die durch die Chloroformreaction

<sup>1)</sup> K. Reimer und Ferd. Tiemann: diese Berichte IX, 1271 und 1274.

aus Salicylsäure und Paroxybenzoesäure darstellbaren Verbindungen fügen wir noch die folgenden hinzu.

Darstellung der Aldehydsäuren aus Salicylsäure und  
Paroxybenzoesäure.

Die Chloroformreaction verläuft bei den beiden hier in Frage kommenden aromatischen Oxysäuren am glättesten und liefert die besten Ausbeuten, wenn man die folgenden Bedingungen innehält:

30 Gr. Salicylsäure resp. Paroxybenzoesäure werden in 100 Cc. Natronlauge von 1.35 Vol. Gew. gelöst und mit 5—10 Gr. Chloroform in einem mit langem Rückflusskühler versehenen Kolben zum starken Sieden erhitzt. Man fügt allmählich neue Mengen von Chloroform (in einer halben Stunde 20—25 Gr.) hinzu. Sobald sich erhebliche Mengen von dieser Verbindung im Kühler nicht mehr condensiren, fährt man mit dem Chloroformzusatz fort, lässt nun aber auch weitere Mengen von Natronlauge einfließen. Man regelt den Verbrauch dieser Agentien so, dass nach vier- bis fünfständigem Erhitzen im Ganzen etwa 150 Cc. Natronlauge und 45—46 Gr. Chloroform zur Verwendung kommen. In 100 Cc. der obigen Natronlauge sind ca. 43 Gr. Natriumhydrat enthalten.

Nach Ablauf der angegebenen Zeit wird die Operation unterbrochen, da ein längeres Erhitzen und ein Zusatz noch grösserer Mengen von Natronlauge und Chloroform ohne wesentlichen Einfluss auf die Ausbeuten an Aldehydsäuren etc. sind.

Nach dem Erkalten neutralisirt man die tiefroth gefärbte Flüssigkeit vorsichtig mit Salzsäure; es scheiden sich dabei fast immer dunkle, harzige Zersetzungsproducte aus. Man filtrirt davon ab und säuert das Filtrat stark mit Salzsäure an, wodurch ein weisser Niederschlag entsteht. Derselbe löst sich, frisch gefällt, leicht in Aether. Man schüttelt wiederholt mit Aether, um auch die in der Flüssigkeit gelösten Reactionsproducte auszuziehen. Die vereinigten, durch theilweises Abdestilliren des Aethers concentrirten Aetherauszüge werden mit einer wässrigen Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium geschüttelt, in welche die Aldehydsäuren, resp. der Paroxybenzaldehyd leicht übergehen, während in dem Aether unzersetzte Salicylsäure, resp. Paroxybenzoesäure zurückbleibt. Zur Aufnahme der aus 30 Gr. Salicylsäure oder Paroxybenzoesäure gebildeten aldehydartigen Verbindungen genügen vollständig 80—100 Cc. käuflicher Natriumhydrosulfidlösung von 1.35 Vol. Gew. Man verdünnt dieselben zweckmässig mit 40—50 Cc. Wasser, um die Berührungsfläche beim Schütteln zu vergrössern.

Die aldehydhaltige Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium wird unter Einleiten von Wasserdämpfen mit Schwefelsäure zersetzt. Man wendet auf 100 Cc. käuflicher Natriumhydrosulfidlösung 40 Cc.

conc. Schwefelsäure an, welche man zuvor mit 40 Cc. Wasser verdünnt hat. Der ausgeschiedene Niederschlag wird abfiltrirt, sobald die Temperatur der Flüssigkeit auf etwa 60° gesunken ist.

#### Trennung der Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure von Paroxybenzaldehyd.

Wenn man Paroxybenzoësäure angewandt hat, so bleibt auf dem Filter Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure zurück; in dem Filtrat befindet sich ein Gemenge aus dieser und Paroxybenzaldehyd. Beide Verbindungen werden in der früher beschriebenen Weise (diese Berichte IX, 1276) von einander getrennt.

Die Ausbeute an Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure beträgt etwa 20 pCt. vom Gewichte der angewandten Paroxybenzoësäure; Paroxybenzaldehyd bildet sich stets in geringerer Menge.

#### Trennung der Ortho- von der Para-Aldehydosalicylsäure.

Ist man von Salicylsäure ausgegangen, so besteht die auf dem Filter zurückgebliebene Masse aus Para-Aldehydosalicylsäure, und die davon abfiltrirte Lösung enthält vorwiegend Ortho-Aldehydosalicylsäure neben kleineren Mengen von Para-Aldehydosalicylsäure. Neuere Versuche haben nun gezeigt, dass das früher beschriebene Verfahren zur Reindarstellung der Ortho-Aldehydosalicylsäure, welches auf ein methodisches Umkrystallisiren des Aldehydosäuregemisches begründet war, nicht zum Ziele führt; die Ortho-Aldehydosalicylsäure lässt sich unter diesen Umständen nicht von den letzten Spuren anhaftender Para-Aldehydosalicylsäure befreien. Die Trennung beider Verbindungen von einander gelingt jedoch, wenn man dabei in folgender Weise verfährt:

Man entzieht der obigen Lösung das Gemisch der isomeren Aldehydosalicylsäuren durch Ausschütteln mit Aether und nimmt die beim Abdestilliren des Aethers zurückbleibende krystallinische Masse in mässig verdünntem Ammoniak auf. Die schwach ammoniakalische Lösung wird mit Kupfersulfat ausgefällt und danach mit so viel überschüssigem Ammoniak versetzt, dass sich ein Theil der entstandenen Fällung mit blauer Farbe wieder auflöst. Man erhitzt darauf das Ganze zum Sieden. Es scheidet sich dabei nahezu die gesammte Menge der Ortho-Aldehydosalicylsäure als basisches Kupfersalz ab, während das Kupfersalz der Para-Aldehydosalicylsäure von überschüssigem Ammoniak gelöst wird. Die Para-Aldehydosalicylsäure kann aus der blauen ammoniakalischen Lösung durch starkes Ansäuern mit Salzsäure wieder gewonnen werden.

Das ausgeschiedene, hellgrün gefärbte, basische, orthoaldehydosalicylsaure Kupfer wird auf dem Filter mit verdünntem Ammoniak gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft.

Eine Kupferbestimmung in dem bei 100° getrockneten Salze führte zu der folgenden Zahl:

	Gefunden.	Die Formel $C_8H_6O_4$  Cu verlangt
Cu	27.77 pCt.	27.91 pCt.

Das ausgewaschene Kupfersalz wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt; es scheidet sich dabei reine Ortho-Aldehydosalicylsäure aus.

Dieselbe krystallisiert aus Wasser in feinen, verfilzten, den Salicylsäurekrystallen ähnlichen Nadeln, welche in völlig reinem Zustande bei 179° unnd nicht, wie früher von der noch schwach verunreinigten Verbindung angegeben wurde, bei 166° schmelzen.

Die Verbindung ist bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimierbar, zersetzt sich aber unter Entwicklung von Kohleensäure und von charakteristisch nach salicyliger Säure riechenden Dämpfen, wenn man sie im geschmolzenen Zustande rasch bis auf 220° erhitzt.

Die reine Ortho-Aldehydosalicylsäure krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser und ist also nach der Formel:  $C_8H_6O_4 + 1aq$  zusammengesetzt.

Eine von der lufttrockenen Verbindung gemachte Verbrennung führte zu folgenden Zahlen:

	Theorie.		Versuch.	
$C_8$	96	52.18 pCt.	52.36	pCt.
$H_6$	8	4.34 -	4.72	-
$O_6$	80	43.48 -	—	-
	184	100.00.		

Bei zwei Krystallwasserbestimmungen wurden die nachstehenden Resultate erhalten:

	$C_8H_6O_4 + 1aq$ verlangt	Gefunden	
		I.	II.
.aq	9.78 pCt.	9.96	10.10 pCt.

Zwei mit der bei 100° getrockneten Verbindung angestellte Elementaranalysen lieferten die folgenden Ergebnisse:

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
$C_8$	96	57.83 pCt.	57.62	57.89 pCt.
$H_6$	6	3.61 -	4.11	3.87 -
$O_4$	64	38.56 -	—	— -
	166	100.00.		

Die Darstellungsweise, sowie die angeführten Zahlen lassen keinen Zweifel darüber, dass die völlige Isolirung der in Wasser leicht löslichen Aldehydosalicylsäure nunmehr gelungen ist.

Alkoholische Lösungen der Ortho-Aldehydosalicylsäure zeigen eine schwach blaviolette Fluorescenz.

Abgesehen von dem oben erwähnten abweichenden Schmelzpunkt und dem ebenfalls angeführten Krystallwassergehalt stimmen die Eigenschaften der von uns untersuchten reinen Verbindung, so namentlich das Verhalten derselben gegen Eisenchlorid (rothe Reaction), gegen Natronlauge (gelbe Färbung), gegen Natriumcarbonat (Lösen unter Aufbrausen), bei der Abspaltung von Kohlensäure (Bildung von salicyliger Säure), mit denen völlig überein, welche K. Reimer und der eine von uns von der Ortho-Aldehydosalicylsäure bereits mitgetheilt haben.

**Bildung von Salicylaldehyd bei der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Lösung von Salicylsäure.**

Wenn man eine alkalische Salicylsäurelösung nach längerer Einwirkung von Chloroform mit Salzsäure neutralisirt, so macht sich zuweilen ein deutlicher Geruch nach Salicylaldehyd bemerkbar.

Dieser Geruch wurde namentlich beobachtet, wenn man auf Salicylsäure von Anfang an einen grossen Ueberschuss von Chloroform und Alkali hatte einwirken lassen, und trat in diesem Falle selbst bei Operationen auf, welche bei einer, den Siedepunkt des Chloroforms in keinem Stadium der Reaction überschreitenden Temperatur und bei Anwendung einer verdünnteren Natronlauge, als der gewöhnlich benutzten, ausgeführt worden waren.

Salicylaldehyd liess sich aus Lösungen, welche den erwähnten Geruch zeigten, durch Destillation mit Wasserdämpfen leicht isoliren und wurde sowohl durch den charakteristischen Geruch, als auch durch die Eisenchlorid- und Natriumhydrosulfit-Reaction als solcher erkannt.

Die Ausbeute an Salicylaldehyd war immer eine sehr geringe und betrug gewöhnlich nur 1 bis 2 pCt. vom Gewichte der angewandten Salicylsäure.

Ueber die Bildungsweise des Salicylaldehyds können in dem vorliegenden Falle Zweifel obwalten.

Bei längerem Erhitzen in stark alkalischer Lösung ist es möglich, entweder, dass ein Theil der gebildeten Ortho-Aldehydosalicylsäure in kohlen-saures Alkali und Salicylaldehyd, zerlegt wird oder dass kleine Mengen von Salicylsäure unter Kohlensäureabspaltung in Phenol übergehen, welches letztere bei andauernder Reaction salicylige Säure liefern würde.

Wir haben bis jetzt nicht Zeit gefunden, diese Fragen auf experimentellem Wege endgültig zu entscheiden.

Der Umstand, dass sich Salicylaldehyd auch bildet, wenn man verdünnte Alkalilauge anwendet und während der Reaction eine niedere Temperatur innehält, macht die soeben angedeuteten secundären Zersetzungen unwahrscheinlich und deutet darauf hin, dass Salicylaldehyd

bei der Chloroformreaction direct aus Salicylsäure, durch Austausch des Carboxyls gegen eine Aldehydgruppe, entsteht.

Die unter gleichen Bedingungen glatt erfolgende Bildung von Paroxybenzaldehyd aus Paroxybenzoësäure spricht ebenfalls für diese Auffassung.

Salze der Ortho- und Para-Aldehydosalicylsäure, sowie der Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure.

Die obigen Aldehydsäuren sind starke Säuren und bilden, da sowohl der Wasserstoff des Carboxyls, als auch der Wasserstoff des am Benzolkern haftenden Hydroxyls dieser Verbindungen durch Metalle zu ersetzen ist, zwei Reihen von Salzen (neutrale und basische).

Wässrige Lösungen der obigen Aldehydsäuren färben Lackmustinctur roth; diese Farbe geht bei der Ortho- und Para-Aldehydosalicylsäure in eine blaue über, sobald man mehr als die zur Bildung der primären Salze erforderliche Menge von Alkali oder Ammoniak hinzuffügt. Der geringste Ueberschuss von Alkali oder Ammoniak genügt, um diese Veränderung hervorzurufen.

Anders verhält sich beim Neutralisiren die Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure. Die rothe Farbe einer mit Lackmustinctur versetzten Lösung dieser Verbindung geht in eine grüne über, noch bevor man eine zur Bildung eines primären Salzes genügende Menge Alkali oder Ammoniak hinzugesetzt hat. Die grüne Farbe dunkelt bei weiterem Zusatz der genannten Agentien zwar auch; es lässt sich jedoch auf diesem Wege durchaus nicht erkennen, wann die gesammte Menge der vorhandenen Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure in ein primäres Alkali- oder Ammoniaksalz umgewandelt ist.

Das Verhalten der primären Alkalisalze der Ortho- und Para-Aldehydosalicylsäure gegen Lackmustinctur giebt dagegen ein Mittel an die Hand, um die Reinheit und indirect auch die Formel dieser Verbindungen zu controlliren. Es kann dies leicht durch Titiren derselben mit Alkalihydraten geschehen.

Dabei gebrachten:

1) 0.2595 Gr. Para-Aldehydosalicylsäure 0.0624 Gr. Natriumhydrat = 24.05 pCt. Die Formel  $C_8H_6O_4$  verlangt 24.09 pCt.

2) 0.2517 Gr. krystallwasserhaltige Ortho-Aldehydosalicylsäure 0.0546 Gr. Natriumhydrat = 21.69 pCt. Die Formel  $C_8H_6O_4 + 1aq$  verlangt 21.73 pCt.

Die neutralen, wie basischen Alkalisalze der obigen drei Aldehydoxybenzoësäuren sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren erst, nachdem man fast die gesammte Menge des Lösungsmittels durch Verdampfen verjagt hat. Lösungen der primären ortho-aldehydosalicylsauren Alkali- oder Ammoniaksalze sind im durchfallenden Lichte farblos und zeigen im auffallenden Lichte eine grüne Fluorescenz.



Die obigen Lösungen färben sich gelb, sobald man Spuren von Alkalihydraten oder Ammoniak im Ueberschuss hinzufügt; auch auf diese Weise lässt sich daher erkennen, ob die in Lösung vorhandene Ortho-Aldehydosalicylsäure vollständig in ein primäres Alkali- oder Ammoniak Salz übergeführt ist.

Aus genau mit kaustischen Alkalien oder Ammoniak neutralisirten, und aus mit überschüssigem Ammoniak versetzten wässerigen Lösungen (Concentrationsverhältniss ca. 1:50) der obigen Aldehydoxybenzoësauren werden durch die nachstehenden Reagentien die in der Tabelle I verzeichneten Salze gefällt.

#### Löslichkeit der obigen Aldehydoxybenzoësauren in Wasser.

Wir haben schliesslich die approximativen Löslichkeitsverhältnisse von Ortho- und Para-Aldehydosalicylsäure in Wasser durch Titriren von Lösungen, welche bei verschiedenen Temperaturen mit diesen Verbindungen gesättigt waren, bestimmt und dabei die folgenden Resultate erhalten:

1 Theil Ortho-Aldehydosalicylsäure löst sich in 15—16 Theilen Wasser von 100° und in 1500—1600 Theilen Wasser von 23—25°.

1 Theil Para-Aldehydosalicylsäure löst sich in 145—150 Theilen Wasser von 100° und in 2600—2700 Theilen Wasser von 25°.

Das bereits erwähnte eigenthümliche Verhalten der Ortho-Aldehydoparoxybenzoësaure gegen Lackmustintur machte es unmöglich, die Löslichkeit dieser Verbindung auf demselben Wege zu bestimmen. Aus den bei dem Umkrystallisiren der Ortho-Aldehydoparoxybenzoësaure gemachten Erfahrungen ergiebt sich, dass dieselbe in Wasser, namentlich kaltem, etwas, aber nicht erheblich, löslicher ist als die Para-Aldehydosalicylsäure.

Umwandlung der Ortho- und Para-Aldehydosalicylsäure, sowie der Ortho-Aldehydoparoxybenzoësaure in die entsprechenden Phenoldicarbonsauren.

Die obigen Aldehydoxybenzoësauren sind durch gelindes Schmelzen mit Kaliumhydrat leicht und nahezu quantitativ in Phenoldicarbonsauren überzuführen. Man wendet auf 1 Theil der einen oder anderen Aldehydosäure 10—15 Theile Kaliumhydrat an, denen man eine kleine Menge Wasser hinzufügt. Das Schmelzen wird nach dem Eintragen der zu oxydirenden, aldehydartigen Verbindungen höchstens 6—8 Minuten fortgesetzt. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in wenig Wasser und säuert mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure an, wodurch die gebildeten Dicarbonsauren zum grossen Theil gefällt werden. Der in der Lösung zurückbleibende Antheil ist derselben durch Schütteln mit Aether leicht zu entziehen.

Tabelle I.

(Zu Seite 1568.)

Namen der Reagentien.	Ortho-Aldehydosalicylsäure		Para-Aldehydosalicylsäure		Ortho-Aldehydoparoxybenzoesäure	
	neutrale Lösung.	ammoniakalische Lösung.	neutrale Lösung.	ammoniakalische Lösung.	neutrale Lösung.	ammoniakalische Lösung.
Calciumchlorid .	—	Flockiges, weisses, basisches Calciumsalz.	—	Krystallinisches, weisses, basisches Calciumsalz.	—	—
Bariumchlorid .	—	Körnig krystallinisches, basisches, weisses Bariumsalz.	—	Körnig krystallinisches, basisches, weisses Bariumsalz.	—	Ein flockiges, weisses, basisches Bariumsalz scheidet sich erst beim Erhitzen aus.
Silbernitrat . . .	Weisses, körniges Silbersalz, welches sich in siedendem Wasser unverändert löst und daraus beim Erkalten in sternförmig gruppirten Schuppen krystallisirt.	Das neutrale Silbersalz löst sich in überschüssigem Ammoniak, die ammoniakalische Lösung schwärzt sich bei längerem Erhitzen.	Körniges, weisses Silbersalz, welches sich in viel siedendem Wasser löst und daraus beim Erkalten in mikroskopischen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt.	Das neutrale Silbersalz löst sich in überschüssigem Ammoniak, die letztere Lösung schwärzt sich beim Erhitzen nicht.	Gelatinöses Silbersalz, welches sich in viel siedendem Wasser unter theilweiser Zersetzung löst und sich beim Erkalten in Flocken wieder ausscheidet.	Die ammoniakalische Lösung des neutralen Silbersalzes schwärzt sich leicht beim Erhitzen.
Kupfersulfat . .	Hellgrünes, krystallinisches Kupfersalz, in überschüssigem Ammoniak mit grüner Farbe löslich.	Basisches, gelatinöses Kupfersalz, frisch gefällt in überschüssigem Ammoniak löslich. Aus dieser Lösung scheidet sich, wenn kein zu grosser Ueberschuss von Ammoniak vorhanden ist, bei längerem Stehen, rascher beim Erhitzen, ein körniges, nunmehr in überschüssigem Ammoniak unlösliches Kupfersalz ab.	Nach längerem Stehen scheidet sich ein in Nadeln krystallisirendes Kupfersalz aus.	Flockiges, basisches Kupfersalz, in überschüssigem Ammoniak leicht löslich; die Lösung trübt sich nicht beim Erhitzen.	Hydratisches, grünes Kupfersalz, welches beim Erhitzen krystallinisch wird.	Gelatinöses, basisches Kupfersalz, in überschüssigem Ammoniak leicht löslich; die Lösung trübt sich nicht beim Erhitzen.
Bleiacetat <sup>1)</sup> . .	Voluminöses, weisses Bleisalz in Essigsäure leicht löslich.	Voluminöses, basisches Bleisalz	Dichtes, weisses Bleisalz in Essigsäure leicht löslich.	Voluminöses, weisses, basisches Bleisalz	Voluminöses, weisses Bleisalz in Essigsäure leicht löslich.	Voluminöses, weisses basisches Bleisalz

<sup>1)</sup> Wässrige Lösungen der drei Aldehydoxybenzoesäuren geben mit Bleiacetat ebenfalls geringe weisse Fällungen.

Wir haben geglaubt, die so gebildeten Phenoldicarbonensäuren nicht ohne Weiteres als die correspondirenden Dicarbonensäuren derjenigen Aldehydosäuren, aus denen sie entstanden sind, ansprechen zu sollen, weil bei dem Erhitzen organischer Verbindungen mit Kaliumhydrat wiederholt moleculare Umlagerungen, so namentlich bei der mit den obigen Substanzen nahe verwandten Salicylsäure (Umwandlung derselben in Paroxybenzoesäure) beobachtet worden sind. Wir haben daher die Aldehydosäuren auch unter Bedingungen in Dicarbonensäuren überzuführen versucht, unter denen nach den bisherigen Erfahrungen Verschiebungen einzelner Atomgruppen innerhalb der Molecule organischer Verbindungen nicht eintreten.

Die unter diesen Umständen zunächst angezeigte directe Oxydation der Aldehydoxybenzoesäuren in wässriger Lösung wurde nicht sofort versucht, weil, wie der eine von uns immer von Neuem beobachtet hatte, Seitenketten in phenolartigen Verbindungen sich nur äusserst schwierig ohne gleichzeitiges Zertrümmern des Benzolkerns oxydiren lassen. Die Oxydation von Seitenketten derartiger Verbindungen ist in dem gewünschten Sinne leicht erst zu bewerkstelligen, nachdem man den Wasserstoff ihrer am Benzolkern haftenden Hydroxygruppen durch Methyl oder Acetyl ersetzt und dadurch den Benzolkern widerstandsfähiger gegen die Einwirkung oxydirender Agentien gemacht hat.

Bei Versuchen, einen solchen Austausch in den obigen Aldehydoxybenzoesäuren zu bewirken, sind wir auf unerwartete Schwierigkeiten gestossen.

Wir haben durch Erhitzen dieser Verbindungen mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid reine Acetyl-derivate derselben nicht erhalten und auch Versuche zur Darstellung gut charakterisirter Methyl-derivate der Aldehydoxybenzoesäuren, durch Digeriren ihr secundären Natriumsalze mit Jodmethyl u. s. f., haben bis jetzt nicht die erwünschten Resultate ergeben.

Wir haben diese Versuche nicht fortgesetzt, weil es uns inzwischen gelungen ist, die Aldehydoxybenzoesäuren durch directe Oxydation in wässriger Lösung in die entsprechenden Phenoldicarbonensäuren umzuwandeln. Die dabei erhaltenen Ausbeuten waren allerdings sehr geringe, genügten jedoch zu einem scharfen Nachweis der Identität der so dargestellten Verbindungen mit den aus den Kalischmelzen isolirten Phenoldicarbonensäuren.

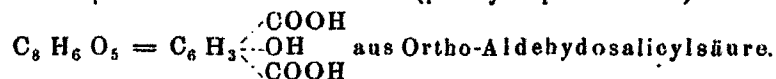
#### Directe Oxydation der Aldehydoxybenzoesäuren in wässriger Lösung.

Die genannten Verbindungen sind auf diesem Wege noch am besten in die entsprechenden Dicarbonensäuren überzuführen, wenn man die folgenden Bedingungen innehält: 1 Theil der einen oder anderen Aldehydoxybenzoesäure wird, in wenig Natronlauge gelöst, mit

200—250 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur versetzt. Man trägt in die Flüssigkeit nach und nach 3—4 Theile festes Kaliumpermanganat ein und lässt das Ganze, indem man von Zeit zu Zeit umrührt, 16—24 Stunden stehen. Man erhitzt darauf zum Sieden, filtrirt vom ausgeschiedenen Mangausperoxyhydrat ab und dampft das Filtrat auf ein geringes Volum ein. Nach dem Erkalten säuert man mit Salzsäure an und entzieht der Flüssigkeit die ausgeschiedenen, sowie die in Lösung befindlichen organischen Verbindungen mit Aether. Der Aetherauszug wird mit saurem, schwefligsaurem Natrium geschüttelt, um unzersetzte Aldehydoxybenzoësäure daraus zu entfernen und hinterlässt danach beim Verdunsten des Aethers die gebildete Phenoldicarbonsäure in nahezu reinem Zustande. Dieselbe scheidet sich aus Lösungen in siedendem Wasser beim Erkalten in charakteristischen Krystallformen aus. Auf die angegebene Weise ist Para-Aldehydosalicylsäure am leichtesten, Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure schwieriger und Ortho-Aldehydosalicylsäure nur sehr schwierig zu oxydiren. Von der letzteren Verbindung wurden gewöhnlich nur 1—2 pCt. in die entsprechende Phenoldicarbonsäure umgewandelt.

Bei der Oxydation von Ortho-Aldehydosalicylsäure erhält man etwas bessere Ausbeuten, wenn man an Stelle von Kaliumpermanganat Silberoxyd als Oxydationsmittel anwendet. Eine Lösung von 1 Theil Ortho-Aldehydosalicylsäure in etwa 50 Theilen Wasser wird in diesem Falle mit Alkalihydrat neutralisirt und mit überschüssigem Silberoxyd 3—4 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei sich auf den Wänden des Kolbens ein starker Silberspiegel niederschlägt. Die von Silberoxyd und angeschiedenem Silber abfiltrirte Flüssigkeit wird nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure genau ebenso wie die mit Kaliumpermanganat oxydirte Lösung behandelt.

$\beta$ -Phenoldicarbonsäure ( $\beta$ -Oxyisophtalsäure)



Sowohl bei gelindem Schmelzen mit Kaliumhydrat als auch bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Silberoxyd entsteht aus Ortho-Aldehydosalicylsäure die nämliche Phenoldicarbonsäure. Dieselbe krystallisirt aus Wasser in haarförmig feinen, oft mehrere Centimeter langen, weissen Nadeln, zuweilen auch in wohlausgebildeten, starken Prismen, welche nach längerem Trocknen im Wasserbade bei 243—244°, lufttrocken bei 239°, schmelzen und 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Die Krystallwasserbestimmung ergab das folgende Resultat:

Gefunden.	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5 + 1\text{aq}$
9.13 pCt.	9.00 pCt.

Bei einer mit der reinen, bei 100° getrockneten Verbindung angestellten Elementaranalyse wurden die nachstehenden Zahlen erhalten:

	Theorie.		Versuch.
C <sub>8</sub>	96	52.75 pCt.	52.86 pCt.
H <sub>6</sub>	6	3.29 .	3.61 .
O <sub>5</sub>	80	43.96 .	— .
	182	100.00 pCt.	

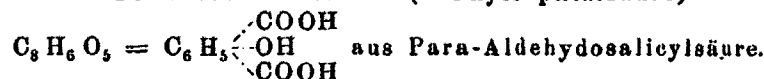
Wässrige und alkoholische Lösungen der obigen Phenoldicarbonsäure fluoresciren blaviolett, die Fluorescenz verschwindet, sobald man einen Ueberschuss von kaustischen Alkalien hinzufügt. Wässrige Lösungen der neuen Säure werden durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Selbst bei sehr vorsichtigem Erhitzen sublimirt nur ein Theil der Verbindung unzersetzt; der grösste Theil geht dabei unter Kohlensäureabspaltung in Salicylsäure über.

Die obige Phenoldicarbonsäure bildet drei Reihen von Salzen (saure, neutrale und basische), da sowohl der Wasserstoff ihrer beiden Carboxylgruppen als auch der Wasserstoff ihres am Benzolkern haftenden Hydroxyls durch Metalle zu vertreten ist. Wässrige Lösungen der freien Säure färben Lackmuslösung roth; die rothe Farbe geht wieder in eine blaue über, wenn man eine zur Bildung des secundären (neutralen) Salzes genügende Menge Alkali hinzufügt. So gebrauchten 0.2097 Gr. der lufttrockenen Säure beim Titriren 0.0839 Gr. = 40.01 pCt. Natriumhydrat bis zur neutralen Reaction; die Formel C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub> + 1aq verlangt 40 pCt.

Die Alkali- und Ammoniaksalze der Säure sind in Wasser sehr leicht löslich, in Betreff der übrigen Salze verweisen wir auf die weiter unten abgedruckte Tabelle.

Die neue Säure löst sich in 35—40 Theilen Wasser von 100° und 700 Theilen Wasser von 24°; sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger löslich in Chloroform. Wir haben sie zum Unterschied von der von Ost<sup>1)</sup> vor einiger Zeit als Salicylsäure dargestellten isomeren Verbindung, welche wir als  $\alpha$ -Phenoldicarbonsäure bezeichnen,  $\beta$ -Phenoldicarbonsäure genannt.

$\alpha$ -Phenoldicarbonsäure ( $\alpha$ -Oxyisophtalsäure)



Die Para-Aldehydosalicylsäure liefert ebenfalls sowohl beim Schmelzen mit Kaliumhydrat als auch bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat dieselbe Phenoldicarbonsäure, welche jedoch von der im

<sup>1)</sup> H. Ost, Journal pr. Chemie, Neue Folge, XIV, 93, XV, 301.

Vorstehenden beschriebenen  $\beta$ -Phenoldicarbonsäure durchaus verschieden ist.

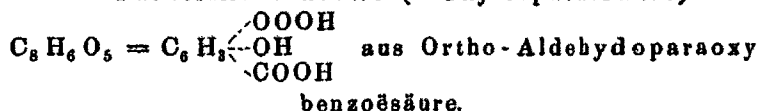
Die Zusammensetzung der aus der Para-Aldehydosalicylsäure dargestellten Phenoldicarbonsäure wurde durch die Elementaranalyse und eine Silberbestimmung in dem secundären Silbersalz dieser Verbindung controllirt; wir haben dabei die folgenden Zahlen erhalten:

	Theorie.		Versuch.	
C <sub>9</sub>	96	52.75 pCt.	52.30 pCt.	
H <sub>6</sub>	6	3.29 -	3.60 -	
O <sub>5</sub>	80	43.96 -	-	-
	182	100.00 pCt.		

	Gefunden.	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Ag <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .
Ag	54.38 pCt.	54.55 pCt.

Die aus der Para-Aldehydosalicylsäure entstehende Phenoldicarbonsäure ist in Wasser weit schwieriger löslich, als die aus der Ortho-Aldehydosalicylsäure dargestellte isomere Verbindung. Die Phenoldicarbonsäure aus Para-Aldehydosalicylsäure krytallisirt aus Wasser in zweigförmig gruppirten Nadeln, welche kein Krystallwasser enthalten und erst um 300° schmelzen. Die Verbindung erwies sich bei einem genauen Vergleich vollständig identisch mit der von Ost aus Salicylsäure dargestellten, von uns als  $\alpha$ -Phenoldicarbonsäure bezeichneten Phenoldicarbonsäure.

$\alpha$ -Phenoldicarbonsäure ( $\alpha$ -Oxyisophtalsäure)

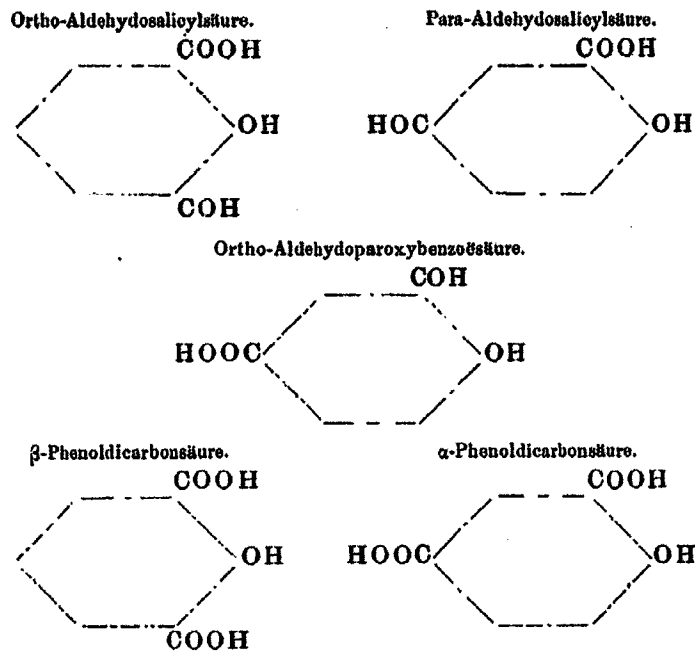


Auch die Ortho-Aldehydoparaoxybenzoësäure erleidet, wenn man sie durch gelindes Schmelzen mit Kaliumhydrat oxydirt, keine moleculare Umlagerung. Wir haben sowohl auf diesem Wege, als auch bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat aus der Ortho-Aldehydoparaoxybenzoësäure dieselbe und zwar wiederum  $\alpha$ -Phenoldicarbonsäure erhalten. Eine zum Ueberfluss in dem secundären Silbersalz der so dargestellten  $\alpha$ -Phenoldicarbonsäure gemachte Silberbestimmung führte zu der folgenden Zahl:

	Gefunden.	Berechnet.
Ag	54.44 pCt.	54.55 pCt.

Die Zusammensetzung der von uns untersuchten Aldehydoxybenzoësäuren, sowie der denselben entsprechenden Phenoldicarbon-

säuren lässt sich im Sinne der Kekulé'schen Theorie durch die folgenden Formeln veranschaulichen:



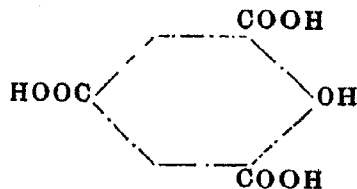
Ein Blick auf diese Formeln zeigt, dass die durch das Experiment in willkommener Weise bestätigte Bildung ein und derselben Phenoldicarbonensäure aus Para-Aldehydosalicylsäure und Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure von der Theorie im Voraus angezeigt war. Die beiden zuletzt erwähnten Verbindungen unterscheiden sich demnach nur dadurch von einander, dass die Carboxyl- und Aldehydgruppe, welche in dem Molecul der einen vorhanden sind, im Molecul der anderen in Beziehung zur Hydroxylgruppe die umgekehrten Plätze einnehmen. Durch den Nachweis der Identität der aus Para-Aldehydosalicylsäure und Ortho-Aldehydoparoxybenzoësäure dargestellten  $\alpha$ -Phenoldicarbonensäure mit der Ost'schen Phenoldicarbonensäure sind die Beziehungen dieser Säure zu Salicylsäure und Paroxybenzoësäure vollkommen klargestellt; es wird dadurch eine schon von Ost ausgesprochene Vermuthung bestätigt, dass von den beiden Carboxylgruppen der von ihm untersuchten Phenoldicarbonensäure die eine in der Orthostellung (wie in der Salicylsäure), die andere in der Parastellung (wie in der Paroxybenzoësäure) zu dem am Benzolkern haftenden Hydroxyl stehe.

Sowohl die  $\alpha$ - als auch die  $\beta$ -Phenoldicarbonensäure ist, wie man aus den obigen Formeln ersieht, als eine hydroxylierte Isophtalsäure

anzusprechen und die erstere danach als  $\alpha$ -, die zweite als  $\beta$ -Oxyisophthalsäure zu bezeichnen.

Wir haben von den beiden isomeren Phenoldicarbonensäuren noch nicht genügend Mengen gewonnen, um auch diese theoretische Schlussfolgerung auf experimentellem Wege prüfen zu können.

Ost hat bei der Einwirkung von Kohlensäure auf basisch salicylsaures Natrium ausser der  $\alpha$ -Phenoldicarbonensäure eine Phenoltricarbonsäure erhalten und dieselbe durch Umwandlung in Trimesinsäure als Oxytrimesinsäure charakterisirt. Die Zusammensetzung der Ost'schen Phenoltricarbonsäure lässt sich demnach durch die folgende Formel:



ausdrücken. Aus dieser Formel geht hervor, dass Oxytrimesinsäure sowohl aus  $\alpha$ -, als auch aus  $\beta$ -Phenoldicarbonensäure entstehen kann.

In der ersteren ist in einer der beiden Orthostellungen zum Phenolhydroxyl, in der letzteren in der Parastellung zum Phenolhydroxyl noch ein durch Carboxyl nicht ersetzttes Wasserstoffatom vorhanden. Oxytrimesinsäure muss sich bilden, sobald eine Carboxylgruppe auch an Stelle des einen oder anderen dieser Wasserstoffatome tritt.

Wir verdanken der Güte des Hrn. H. Ost grössere Proben der von ihm aus der Salicylsäure dargestellten mehrbasischen Säuren, welche uns bei dem Verfolgen unserer Untersuchung wesentliche Dienste geleistet haben.

Die nahen Beziehungen, in welchen die  $\alpha$ -Phenoldicarbonensäure, die  $\beta$ -Phenoldicarbonensäure und die Oxytrimesinsäure zu einander stehen, sowie die Möglichkeit, dass bei gewissen Reactionen ein Gemisch dieser Verbindungen entsteht, haben uns veranlasst, das Verhalten derselben bei der Bildung von Salzen einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen; wir haben dabei die in der nachstehenden Tabelle verzeichneten Resultate erhalten.

Aus genau mit Ammoniak neutralisirten, sowie aus ammoniakalischen Lösungen der obigen drei Säuren (Concentrationsverhältniss ca. 1:50) werden durch die bezeichneten Reagentien die in Tabelle II folgenden Salze gefällt.

Wässrige Lösungen der obigen drei Säuren geben bei gleicher Concentration mit Eisenchlorid dieselbe kirschrothe Reaction. Die



Tabelle II.

(Zu Seite 1574.)

Namen der Reagentien.	$\alpha$ -Phenoldicarbonsäure		$\beta$ -Phenoldicarbonsäure		Oxytrimesinsäure	
	neutrale Lösung.	ammoniakalische Lösung.	neutrale Lösung.	ammoniakalische Lösung.	neutrale Lösung.	ammoniakalische Lösung.
Calciumchlorid .	-----	Es scheidet sich bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen ein basisches Calciumsalz ab.	Erst nach einiger Zeit scheidet sich ein in sternförmigen Nadeln krystallisierendes Calciumsalz aus.	Es fällt rasch ein weisses, voluminöses, basisches Calciumsalz.	Weisses Calciumsalz, beim Erwärmen krystallinisch werdend.	Weisser, voluminöser Niederschlag.
Bariumchlorid .	-----	-----	Beim Erwärmen scheidet sich ein krystallinisches Bariumsalz ab.	Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird ein basisches Bariumsalz gefällt.	Weisses Bariumsalz sofort ausfallend.	Ebenso.
Magnesiumsulfat	-----	Keine Ausscheidung, wenn Ammoniumchlorid zugegen ist.	-----	Keine Ausscheidung, wenn Ammoniumchlorid zugegen ist.	Bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen oder Reiben mit einem Glasstabe scheidet sich ein in schönen Nadeln krystallisierendes Magnesiumsalz ab.	Ebenso.
Silbernitrat . . .	Weisses, krystallinisches Silbersalz, in siedendem Wasser nahezu unlöslich. Aus einer mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung scheidet sich ein saures Silbersalz aus, welches in heissem Wasser löslich ist.	Das neutrale Silbersalz löst sich leicht in überschüssigem Ammoniak.	Weisses, krystallinisches Silbersalz, in siedendem Wasser nahezu unlöslich. Aus einer mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung scheidet sich ein saures Silbersalz aus, welches in siedendem Wasser leicht löslich ist.	Das neutrale Silbersalz löst sich leicht in überschüssigem Ammoniak.	Weisses, krystallinisches Silbersalz, welches selbst in siedendem Wasser nur wenig löslich ist. Aus einer mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung scheiden sich saure Silbersalze ab, welche in siedendem Wasser unschwer löslich sind.	Das neutrale Silbersalz löst sich leicht in überschüssigem Ammoniak.
Bleiacetat . . .	Weisses, krystallinisches Bleisalz, welches sich in Essigsäure leicht löst. In einer mit Essigsäure stark angesäuerten Lösung wird durch Bleiacetat keine Fällung hervorgerufen.	Voluminöses, weisses, basisches Bleisalz.	Weisses, krystallinisches Bleisalz, welches sich in Essigsäure nur schwierig löst. Aus einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung fällt auf Zusatz von Bleiacetat ein saures Bleisalz, welches sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren lässt.	Voluminöses, weisses, basisches Bleisalz.	Weisses, krystallinisches Bleisalz, welches sich in überschüssiger Essigsäure nicht vollständig auflöst. Aus einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung fallen saure Bleisalze, welche selbst in siedendem Wasser nur schwierig löslich sind.	Voluminöses, weisses, basisches Bleisalz.

Löslichkeit dieser Verbindungen in Wasser weicht allerdings erheblich von einander ab, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.<sup>1)</sup>

Es löst sich:

	in Theilen Wasser		
	von 10°	von 24°	von 100°
1 Theil $\alpha$ -Phenoldicarbonsäure . . . . .	5000 (nach Ost)	3000 (n. T. u. R.)	158,5 (nach Ost) 145 (n. T. u. R.) <sup>1)</sup>
1 Theil $\beta$ -Phenoldicarbonsäure . . . . .	—	700 (n. T. u. R.)	35—40 (n. T. u. R.)
Oxytrimesinsäure . . . . .	200 (nach Ost)	—	—

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, dass die Eigenschaften der  $\beta$ -Phenoldicarbonsäure mehr mit denen der Oxytrimesinsäure als mit denen der  $\alpha$ -Phenoldicarbonsäure übereinstimmen. Die neutralen Bariumsalze der Oxytrimesinsäure und der  $\beta$ -Phenoldicarbonsäure sind in Wasser nahezu gleich unlöslich; durch Darstellung dieser Salze sind die beiden Säuren von der  $\alpha$ -Phenoldicarbonsäure, welche ein leicht lösliches neutrales Bariumsalz giebt, unschwer zu trennen. Ost hat diesen Weg bei der Isolirung der Oxytrimesinsäure bereits eingeschlagen.

Die Oxytrimesinsäure und  $\beta$ -Phenoldicarbonsäure unterscheiden sich namentlich in dem Verhalten wässriger Auflösungen ihrer neutralen Ammoniaksalze gegen Magnesiumsulfat. Die geringe Löslichkeit des oxytrimesinsauren Magnesiums wird voraussichtlich eine annähernde Trennung beider Säuren von einander gestatten.

Ost hat unter den Producten der Einwirkung von Kohlensäure auf basisch salicylsaures Natrium bis jetzt nur  $\alpha$ -Phenoldicarbonsäure und Oxytrimesinsäure nachgewiesen. Hr. G. Hasse, welcher im hiesigen Laboratorium die Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf Phenole in alkalischer Lösung etwas eingehender studirt hat und welcher über die Resultate seiner Versuche in einem der nächsten Hefte berichten wird, hat unter den angegebenen Bedingungen aus Salicylsäure sowohl  $\alpha$ - als auch  $\beta$ -Phenoldicarbonsäure erhalten.

Der im Allgemeinen analoge Verlauf der Kohlensäure- und Chlorkohlenstoff-Reaction macht es wahrscheinlich, dass unter geeigneten

<sup>1)</sup> Zur Bestimmung der Löslichkeit bei 100° haben wir  $\alpha$ -Phenoldicarbonsäure längere Zeit mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser gekocht, die Flüssigkeit danach rasch durch ein Warmwasserfilter in ein tarirtes Glas filtrirt und die in dem gewogenen Filtrat vorhandene Menge von  $\alpha$ -Phenoldicarbonsäure durch Titriren bestimmt. Ost hat durch einen directen Versuch die kleinste Menge Wasser von 100° festgestellt, in der sich eine abgewogene Menge von  $\alpha$ -Phenoldicarbonsäure löste. Die obigen von einander etwas abweichenden Resultate erklären sich mithin durch die verschiedenen Bedingungen, unter denen Ost's und unsere Versuche ausgeführt sind.

Bedingungen aus Salicylsäure auch durch die erstere  $\beta$ -Phenoldicarbonsäure erhalten werden kann. Das nahezu gleiche Verhalten der Oxytrimesinsäure und der  $\beta$ -Phenoldicarbonsäure lässt es möglich erscheinen, dass selbst bei der sorgfältigsten Untersuchung kleine Mengen der letzteren Verbindung Hr. Ost, dem die Eigenschaften derselben noch nicht bekannt waren, entgangen sind.

Der eine von uns (K. L. Reimer) beschäftigt sich zur Zeit mit der Untersuchung weiterer Derivate der Aldehydosalicylsäuren; es ist ihm schon jetzt gelungen, die Aldehydgruppen dieser Verbindungen in den Rest  $-\text{CH}_2\text{OH}$  des einfachsten Alkohols (des Methylalkohols) überzuführen und so Alkoholosalicylsäuren darzustellen; er wird sich erlauben, über die Resultate seiner Untersuchung der Gesellschaft später weitere Mittheilungen zu machen.<sup>1)</sup>

### 399. P. G. W. Typke: Ueber einige Diazobenzol-Verbindungen.

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

(Eingegangen am 15. August.)

Seit langer Zeit schon ist es bekannt, dass aromatische Diazoverbindungen auf Oxyderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe einwirken. Griess<sup>2)</sup> war der Erste, diesen Versuch anzustellen, und wendete zu diesem Zwecke das Phenol an. Später liessen Baeyer und Jäger<sup>3)</sup> Diazobenzol auf Resorcin einwirken, und erhielten gleichfalls eine Verbindung.

Diese letztere Verbindung ist von Interesse, weil sie den Chrysoïdinen so nahe verwandt ist, und diese Art von Körpern, wie Witt in seiner schönen Arbeit über das Chrysoïdin und seine Umsetzungen bemerkt, als die sauren Analoga der Chrysoïdine betrachtet werden können.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. A. W. Hofmann habe ich einige von diesen Körpern näher untersucht.

<sup>1)</sup> In analoger Weise wie auf Salicylsäure und Paroxybenzoesäure wirkt Chloroform in alkalischer Lösung auf Methoxybenzoesäure ein. Bei der Isolirung der aus Methoxybenzoesäure entstehenden aldehydartigen Verbindungen sind Hr. K. Reimer und ich auf erhebliche Schwierigkeiten gestossen, welche das Abschliessen der betreffenden Untersuchung verzögert haben. Hr. K. Reimer, welcher in der Technik thätig ist, kann aus diesem Grunde nur einen begrenzten Theil seiner Zeit auf wissenschaftliche Untersuchungen verwenden. Ich habe es daher in einzelnen Fällen übernommen, die Reimer'sche Reaction zusammen mit einigen anderen Freunden weiter zu verfolgen. Eine Mittheilung über eine in Gemeinschaft mit Hr. C. Schotten ausgeführte Untersuchung der aus den drei verschiedenen Kresolen entstehenden Aldehyde, sowie der denselben entsprechenden Homosalicylsäuren und Homoparoxybenzoesäuren wird in einem der nächsten Hefte der Berichte zum Abdruck gelangen.

Ferd. Tiemann.

<sup>2)</sup> Proceed. R. S. Lond. XIII, 380.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VIII, 151.

Ich stellte mir zunächst das Dioxyazobenzol von Baeyer und Jäger wieder dar, um Brom darauf einwirken zu lassen.

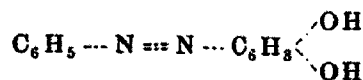
### Dioxyazobenzol (Azobenzol-Dioxybenzol).

Wenn man wässrige Lösungen von salpetersaurem Diazobenzol und Resorcin zusammengießt, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein schöner, rother Niederschlag ab, den die HH. Baeyer und Jäger bereits<sup>1)</sup> im Vorübergehen beschrieben haben, und deren Schmelzpunkt sie bei 166° angeben. Ich habe jedoch gefunden, dass dieser rothe Körper aus zwei Isomeren besteht, die ich mit Alpha- und Beta-dioxyazobenzol bezeichnen will. Die Scheidung kann bewerkstelligt werden, indem man das Gemenge mit kaltem Alkohol, worin die Beta-Verbindung weniger löslich ist, behandelt.

Das Alpha-dioxyazobenzol, welches den Hauptbestandtheil bildet, schmilzt bei 161°. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform und Benzol, ganz unlöslich in Wasser. Aus seiner alkoholischen Lösung wird es durch Wasser in prachtvollen, kleinen, rothen Krystallnadeln gefällt. In verdünnten Alkalien löst es sich mit schön gelbrother Farbe, und wird auf Zusatz von Säuren unverändert wieder abgeschieden.

Beta-dioxyazobenzol unterscheidet sich von letzterem hauptsächlich im Schmelzpunkt, der bei 215° (uncorr.) liegt. Es ist schwer löslich in kaltem, dagegen leicht löslich in heissem Alkohol, woraus es beim Erkalten der Lösung in ganz kleinen, feinen, dunkelrothen Nadeln krystallisirt. Es verhält sich gegen Alkalien und Säuren, wie die Alpha-Verbindung.

Die Analyse wurde mit einem Gemenge der beiden Körper gemacht, und lieferte Zahlen, die wie die von Baeyer und Jäger erhaltenen zu der Formel



führen.

1) 0.3270 Gr. Substanz gaben 0.8035 Gr. Kohlensäure und  
0.1452 Gr. Wasser

entsprechend folgenden Werthen:

	Theorie.		Versuch.
C <sub>12</sub>	144	67.28	67.01
H <sub>10</sub>	10	4.67	4.93
N <sub>2</sub>	28	13.08	—
O <sub>2</sub>	32	14.97	—
	214	100.00	

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 751.

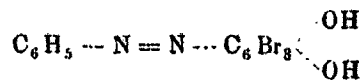
## Einwirkung von Brom auf Alphadioxyazobenzol.

Fügt man zu einer ziemlich concentrirten Eisessiglösung von Alphadioxyazobenzol einen Ueberschuss von Brom, so erstarrt nach wenigen Augenblicken, zumal beim Umrühren, die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der aus kleinen, rothen Nadeln besteht. Die Krystalle müssen sogleich abfiltrirt werden, da sie sich selbst bei kürzester Berührung mit Ueberschuss von Brom und Eisessig zersetzen. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser erhält man sie rein; sie zeigten den constanten Schmelzpunkt  $186^{\circ}$ .

Die Brombestimmung zeigte, dass die Substanz eine tribromirte Verbindung ist.

0.2159 Gr. Substanz gaben nach der Kopp'schen Methode 0.2701 Gr. Bromsilber.

Die Formel

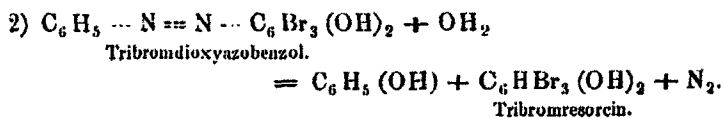
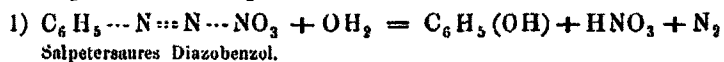


verlangt

	Theorie.	Versuch.
Brom	53.21	53.21.

Durch längeres Stehen mit Ueberschuss von Brom und Eisessig, schneller durch Kochen, wird das Tribromdioxyazobenzol vollständig zerstört, und beim Erkalten der heissen Lösung krystallisiren lange, seideglänzende weisse Nadeln aus, die in Alkohol und Aether sich sehr leicht lösen, in kaltem Wasser unlöslich sind. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, wobei sich deutlich der Geruch nach Bromphenol zu erkennen giebt, zeigen sie den constanten Schmelzpunkt  $104^{\circ}$ . Die Ausbeute war zu klein, um die Substanz einer Analyse zu unterwerfen; allein eine sorgfältige Vergleichung ihrer Eigenschaften, zumal ihres Schmelzpunktes, ihrer Krystallform und ihrer Löslichkeit, mit denen einer Probe von Tribromresorcin, welche ich selbst dargestellt hatte, konnte keinen Zweifel lassen, dass hier der letztere Körper vorlag.

Das Tribromdioxyazobenzol würde sich demnach durch Kochen mit Eisessig und Brom in ähnlicher Weise zersetzen, wie das salpetersaure Diazobenzol durch Kochen mit Wasser. In beiden Fällen werden die Elemente des Wassers aufgenommen und die Körper zerfallen nach folgenden Gleichungen:



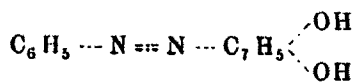
Im zweiten Falle aber wirkt noch das überschüssige Brom auf das sich bildende Phenol, und erzeugt Bromphenol.

#### Methyldioxyazobenzol (Azobenzoldioxy-methylbenzol).

Man erhält diese Verbindung beim Zusammengiessen wässriger Lösungen von salpetersaurem Diazobenzol und Orcin. Nach mehreren Stunden ist die Umbildung vollständig, und die neue Substanz hat sich in Form eines prachtvoll rothen Niederschlages ausgeschieden, welcher durch Waschen mit Wasser, und ein- oder zweimaliges Füllen der alkoholischen Lösung mit Wasser vollständig rein erhalten wird. Sie schmilzt bei 183°, löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform und in den Alkalien, aus welch' letzterer Lösung sie durch Säuren wieder gefällt wird. Aus der Lösung in Eisessig wird die Verbindung durch Wasser als ein schön dunkelrothes, körniges Pulver ausgeschieden. Durch Lösen in Essigäther und Versetzen der Flüssigkeit mit Eisessig, bilden sich beim langsamen Verdunsten des Essigäthers prachtvolle, stark glänzende, dunkelrothe Nadeln, die sich zu fächerähnlichen Gruppen vereinigen.

- 1) 0.3329 Gr. Substanz gaben 0.8382 Gr. Kohlensäure und 0.1650 Gr. Wasser,
- 2) 0.3616 Gr. Substanz gaben 39.00 Cc. Stickstoff bei Temp. 26.4° und Bar. 763.5 Mm.

Die Formel



verlangt folgende Werthe:

	Theorie.		Versuch.	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>13</sub>	156	68.42	68.66	—
H <sub>12</sub>	12	5.26	5.50	—
N <sub>2</sub>	28	12.28	—	12.25
O <sub>2</sub>	32	14.04	—	—
	228	100.00		

Die Lösungen sowohl des Methyldioxyazobenzols als auch des Dioxyazobenzols besitzen eine schöne tiefe Orangefarbe, und eine sehr bedeutende tinctoriale Kraft.

Bekanntlich sind von den aromatischen Dioxy- und Diamido-Körpern nur die Metaverbindungen im Stande, mit aromatischen Diazoderivaten Farbstoffe zu liefern; und da das Methyldioxyazobenzol sowohl in seiner Farbe, wie in seinen anderen Eigenschaften dem Dioxyazobenzol so sehr ähnlich ist, könnte man wohl vermuthen, dass die Hydroxylgruppen im Orcin dieselbe Stellung einnehmen, wie im Resorcin, welches jetzt als eine Metaverbindung anerkannt wird.

## Einwirkung von Brom auf Methyldioxyazobenzol.

Die Darstellung eines Bromderivats bietet hier viel grössere Schwierigkeiten dar, wie bei dem Dioxyazobenzol, weil der gebildete Körper in Gegenwart von überschüssigem Brom und Eisessig oder Wasser sich äusserst leicht zersetzt. Am besten verfährt man wie folgt: Die Substanz wird in Alkohol gelöst und Bromwasser hinzugefügt bis die Lösung anfängt sich zu trüben; alsdann wird sie auf dem Wasserbade eingedampft bis der Alkohol sich verflüchtigt hat und eine aus schönen, dunkelrothen Nadeln bestehende Krystallmasse zurückgeblieben ist. Die Krystalle werden wiederholt in Alkohol gelöst und mit Bromwasser behandelt bis sie einen constanten Schmelzpunkt zeigen, und man sicher sein kann, dass die Substanz vollständig bromirt ist. Schliesslich müssen die Krystalle mit Alkohol ausgewaschen werden, um Zersetzungsproducte, die ganz unvermeidlich sind, zu entfernen.

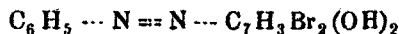
Im reinen Zustande schmilzt die Bromverbindung bei  $183^{\circ}$ . Von Alkohol, Aether und verdünnten Alkalien wird sie mit tiefer Orangefarbe gelöst. Wasser fällt sie aus alkoholischer Lösung in mikroskopischen Nadeln.

Die Brombestimmung erwies, dass sich in diesem Falle ein dibromirter Körper gebildet hatte.

1) 0.2475 Gr. Substanz, im zugeschmolzenen Röhrchen mit Salpetersäure behandelt, gaben 0.2432 Gr. Bromsilber.

2) 0.2678 Gr. Substanz, in gleicher Weise behandelt, lieferten 0.2579 Gr. Bromsilber.

Die Formel



verlangt

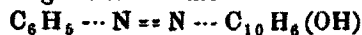
	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Brom	41.45	41.81	40.98

In der zweiten Bestimmung wurde ein kleiner Verlust durch Zerspringen des oberen Theiles des zugeschmolzenen Rohres beim Öffnen erlitten.

## Einwirkung von Diazobenzol auf Alphanaphtol.

Wenn man eine wässrige Lösung von salpetersaurem Diazobenzol in eine ziemlich verdünnte alkoholische, oder besser alkalische Lösung von Alphanaphtol eingiesst, so scheidet sich nach ungefähr 10 Stunden ein rothbrauner Niederschlag ab, dem noch ziemlich viel unverändertes Naphtol beigemischt ist. Das Naphtol kann durch Kochen des Niederschlages mit Wasser und Heissfiltriren entfernt werden, wenn man die Operation so lange wiederholt, bis beim Erkalten des Filtrats kein Naphtol mehr auskrystallisirt. Der Rückstand wird dann

durch Lösen in Alkohol und partielles Fällen mit Wasser im Zustande der Reinheit erhalten. Er stellt ein scheinbar amorphes, aber aus braunen, mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver dar, welches mit kaltem Alkohol behandelt sich nur zum Theile löst. Der lösliche Theil nach mehrmaligem Fällen aus alkoholischer Lösung zeigte den constanten Schmelzp.  $166^{\circ}$ . Der Rückstand, welcher einen constanten Schmelzp. von  $175^{\circ}$  besass, ist wahrscheinlich ein Isomeres, da die Zahlen die bei einer Analyse der gemischten Körper erhalten wurden, genau mit der vorausgesetzten Formel:



stimmten.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

- 1) 0.2982 Gr. Substanz gaben 0.8452 Gr. Kohlensäure und  
0.1354 Gr. Wasser.
- 2) 0.3595 - - - - 37.10 Cc. Stickstoff bei  $27.5^{\circ}$  Temp.  
und 760.7 Mm. Barometer.

	Theorie.		Versuch	
			I.	II.
C <sub>16</sub>	192	77.41	77.30	—
H <sub>12</sub>	12	4.83	5.04	—
N <sub>2</sub>	28	11.29	—	11.37
O	16	6.47	—	—
	248	100.00.		

Diese Verbindung, die man mit dem Namen Azobenzol-alpha-naphtol bezeichnen kann, löst sich leicht in den meisten Lösungsmitteln, auch in Alkalien. Die Lösungen besitzen eine tief rothbraune Farbe und bemerkenswerthe tinctoriale Eigenschaften. Die Farbe der alkalischen Lösungen zeigt schon einen Stich ins Carminrothe.

Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, schön ausgebildete Krystalle zu erhalten. Durch langsames Verdunsten einer ätherischen Lösung bilden sich nur sehr kleine braunrothe Nadeln mit metallisch grünem Reflex.

In concentrirter Salzsäure löst sich die Substanz zu einer tief violetten Flüssigkeit, welche durch Wasserstoff *in statu nascendi* ganz entfärbt wird.

Es war mir unmöglich, durch Einwirkung von Brom, selbst in verdünntesten Lösungen, ein Bromderivat zu erhalten; der sich bildende Körper wird gleichzeitig zerstört. Hält man dieses Ergebniss mit dem beim Methyldioxyazobenzol und Dioxyazobenzol Beobachteten zusammen, so scheint der Schluss nicht unberechtigt, dass die Bromderivate dieser Klasse von Verbindungen in dem Maasse an Stabilität verlieren als der Kohlenstoffgehalt der Oxykohlenwasserstoffe zunimmt. Möglich aber, dass man das Bromderivat durch Einwirkung von Diazo-benzol auf bereits bromirtes Naphtol erhalten würde.



### Einwirkung von Schwefelsäure.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Azobenzol-alphanaphtol zu einer prachtvoll violetten Flüssigkeit, und nach längerem Digeriren auf dem Wasserbade fällt auf Zusatz von Wasser ein schmutzig violettschwarzes Pulver aus, wahrscheinlich eine Sulfosäure, welches man durch Waschen mit Wasser und Decantiren von überschüssiger Schwefelsäure befreit. Durch Auskochen des Niederschlages mit Wasser und Eindampfen der wässerigen Lösung erhält man eine spröde Harzmasse, die sich sehr leicht in Wasser mit tief rothgelber Farbe löst und Seide oder Wolle schön orangeroth färbt. Sie löst sich in Alkalien und wird durch Säuren gefällt.

Ich habe sie noch nicht krystallinisch oder von constantem Schmelzpunkt erhalten können und deswegen noch keine Analyse davon ausgeführt. Ich gedenke jedoch in der nächsten Zeit darauf zurückzukommen. Sie wird wahrscheinlich identisch oder wenigstens isomer mit der von Prof. Hofmann vor Kurzem untersuchten Verbindung sein. Unzweifelhaft verfährt man indessen besser, wenn man damit anfängt das Alphanaphtol in die Sulfosäure überzuführen und dann auf diese das Diazobenzol einwirken lässt, als wenn man die bereits fertig gebildete Verbindung mit Schwefelsäure behandelt. Im letzteren Falle übt die Schwefelsäure eine tiefgreifende Wirkung, ein grosser Theil der Naphtolverbindung wird zerlegt und es wird nicht nur die Ausbeute wesentlich verringert, sondern auch die Reinigung der Säure ausserordentlich erschwert.

#### 400. Alonzo L. Thomsen: Ueber Mono- und Dimethyltoluidin.

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

(Eingegangen am 15. August.)

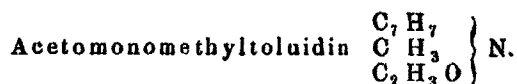
Die gute Ausbeute an Monomethylanilin, welche nach Professor Hofmanns<sup>1)</sup> Versuchen bei der Einwirkung von Chlormethyl auf Anilin erhalten wird, weist natürlich auch zur Darstellung der entsprechenden Toluidin-Verbindung auf das genannte Agens hin.

Das Chlormethyl wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in reinen Methylalkohol bei Gegenwart von Chlorzink bereitet. Das Gas passirte einige Flaschen mit Natronlauge, dann Wasser, endlich Schwefelsäure und gelangte so gereinigt und getrocknet in das vorgelegte Toluidin. 350 Gr. reines Paratoluidin wurden in einem Kolben mit Rückflusskühler erhitzt, durch welchen Wasserdampf strich, so dass die Temperatur desselben hoch genug gehalten werden konnte, um das Erstarren des Toluidins und eine Verstopfung der Röhre zu ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 594.

meiden, aber doch auch hinreichend niedrig genug, um das verflüchtigte Toluidin zu condensiren. Nach Verlauf von  $2\frac{1}{2}$  Stunden begannen sich reichliche Mengen von Chlormethyl aus der Mündung des Kühlers zu entwickeln; die Operation wurde nunmehr unterbrochen.

Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Aether ausgeschüttelt und ein Rückstand von 181 Gr. reinen Toluidinhydrochlorats erhalten, zu deren Bildung 63.7 Gr. Chlormethyl erforderlich waren. Die ätherische Lösung gab, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, 126 Gr. Toluidinsulfat, so dass in Form von Hydrochlorat und Sulfat zusammen 221.3 Gr. Toluidin wiedergewonnen wurden und folglich zur Bildung von Methyltoluidin nur 128.7 Gr. verwendet worden waren. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb ein basisches Oel zurück, welches mit Essigsäureanhydrid behandelt, alsbald einen starken Gehalt an Monomethyltoluidin zu erkennen gab, insofern die Temperatur der Mischung um mehr als 90 Grade stieg. Durch wiederholte Destillation wurden 137 Gr. Acetomonomethyltoluidin entsprechend 101.7 Gr. Monomethyltoluidin erhalten. Diese verlangen zu ihrer Bildung 42.4 Gr. Chlormethyl und der Rest d. h.  $63.7 - 42.4 = 21.3$  Gr. des in Wirksamkeit getretenen Chlormethyls entspricht 28 Gr. Dimethyltoluidin. Nun repräsentiren 101.7 Gr. Monomethyltoluidin 89.9 Gr. Toluidin und 28.3 Gr. Dimethyltoluidin 22.4 Gr. Toluidin, so dass  $89.9 + 22.4 = 112.3$  Gr. Toluidin methylirt worden sind. Da nun 221.3 Gr. Toluidin zurückerhalten wurden, so hätte man eigentlich 128.7 Gr. in Form von Methylderivaten gewinnen müssen. Die Differenz, d. h.  $128.7 - 112.3 = 16.4$  Gr. ist offenbar während des Erhitzens im Chlormethylstrom verloren gegangen, was nicht auffallen kann, wenn man bedenkt, dass das Toluidin während der ganzen Operation bei oder nahe seinem Siedepunkte gehalten wurde, und dass, um das Erstarren der verflüchtigten Base zu hindern, auch die Temperatur des Rückflusskühlers nicht unter  $50^\circ$  sinken durfte. Der so entstandene Verlust beträgt indessen weniger als 5 pCt. des angewandten Toluidins. Aus den angeführten Versuchsdaten erhellt, dass bei der Einwirkung von Chlormethyl auf Toluidin mindestens  $3\frac{1}{2}$  Th. Monomethyltoluidin auf 1 Th. Dimethyltoluidin gebildet werden.



Dieser schöne, in farblosen Krystallen anschliessende Körper ist schwer löslich sowohl in kaltem als auch in heissem Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Aus einer Mischung von gleichen Theilen des letztgenannten Lösungsmethyls krystallisirt er in grossen, schönen Blättern, die bei  $83^\circ$  schmelzen und bei  $233$  sieden.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

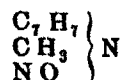
	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C <sub>10</sub>	120	73.61	73.82	74.11
H <sub>13</sub>	13	7.97	8.30	8.03
N	14	8.59	—	—
O	16	9.82	—	—
	163	100.00		

Durch Kochen der Acetverbindung mit conc. Salzsäure und Fällen des entstehenden Chlorhydrats mit Natronlauge wurde das Monomethyltoluidin als ein hellgelbes Öl von angenehm aromatischem Geruch erhalten. Es siedet constant bei 208°. Seine Reinheit wurde durch einige Analysen des Platinsalzes festgestellt.

Pt	Theorie.	Versuch.		
		I.	II.	III.
	30.16	29.93	29.89	29.91.

#### Nitrosomethyltoluidin.

Da die Bildung eines Nitrosoderivats für eine secundäre Base charakteristisch ist, so wurde eine gut abgekühlte Lösung von Monomethyltoluidin in Salzsäure mit Kaliumnitrit versetzt. Es schied sich ein braunes Öl aus, welches bei gelindem Schütteln erstarrte. In Wasser ist die Substanz absolut unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Aus einer Mischung von Alkohol und Aether krystallisirt sie in grossen, gut ausgebildeten Prismen, welche constant bei 54° schmelzen. Die Analyse derselben gab Zahlen, welche der Formel



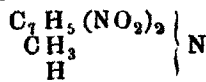
entsprechen:

	Theorie.		Versuch.			
			I.	II.	III.	IV.
C <sub>8</sub>	96	64.00	63.57	63.75	—	—
H <sub>10</sub>	10	6.66	6.64	6.87	—	—
N <sub>2</sub>	28	18.67	—	—	18.39	19.13
O	16	10.67	—	—	—	—
	150	100.00				

#### Dinitromethyltoluidin.

Noch habe ich eine Dinitroverbindung bereitet, indem ich 1 Th. Methyltoluidin in 15 Th. Eisessig löste und der Flüssigkeit rauchende Salpetersäure zusetzte. Selbst in dieser Verdünnung ist die Reaction ziemlich heftig und die Temperatur der Lösung steigt sehr erheblich. Auf Zusatz von Wasser fällt das Monomethyldinitrotoluidin als ein

krystallinischer, fester, in Wasser wenig löslicher Körper. Durch wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol wurde es in schönen, hellrothen Nadeln erhalten, die bei 129° schmelzen. Bei 100° getrocknet und analysirt gab es Zahlen, welche zu der Formel



führen.

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C <sub>8</sub>	96	45.50	45.93	—
H <sub>3</sub>	9	4.26	4.55	—
N <sub>3</sub>	42	19.91	—	20.34
O <sub>4</sub>	64	30.33	—	—
	211	100.00		

Es löst sich leicht in Eisessig und auch in heisser Salzsäure; von beiden Lösungen scheint es indessen nicht verändert zu werden, da der Habitus und der Schmelzpunkt der Krystalle dieselben bleiben.

#### Dimethyltoluidine.<sup>1)</sup>

Dimethyltoluidine sind bereits früher von Prof. Hofmann<sup>2)</sup>, und zwar auf einem sehr interessanten Wege gewonnen worden, nämlich durch Erhitzen von Trimethylphenylammoniumjodid in verschlossenen Röhren auf 220—230°. Es liess sich bei der Darstellung auf diesem Wege die Bildung von zwei, wenn nicht von allen drei möglichen Modificationen erwarten; in der That wurden stets zwei distincte Dimethyltoluidine erhalten, die sich deutlich in Siedepunkt und Geruch

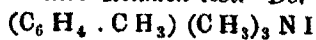
<sup>1)</sup> Bei den von dem Verf. citirten Versuchen über die Einwirkung der Wärme auf das Trimethylphenylammoniumjodid wurde ein bei 186° siedendes Dimethyltoluidin, welches ich damals als einem der flüssigen Toluidine zugehörig aussprach. Nach Vergleichung mit einer kleinen, noch in meiner Sammlung befindlichen Probe dieser Substanz mit der von Hrn. Thomsen dargestellten Dimethylbase halte ich dieselbe für das Dimethylderivat des Orthotoluidins. Die kleine Differenz in den beobachteten Siedepunkten (188 und 186°) möchte auf Rechnung verschiedener Thermometer oder verschiedener Beobachtungsbedingungen zu schreiben sein. Dies scheint um so wahrscheinlicher, als sich zwischen den Siedepunkten des von Hrn. Thomsen und des von mir nach derselben Methode der directen Methylierung dargestellten Dimethylderivats des Paratoluidins nahezu dieselbe Differenz ergibt. Hr. Thomsen findet 208°, mein Versuch (diese Berichte V, 711) hatte 210° ergeben. Neben dem bei 186° siedenden Dimethyltoluidin, welches im Zustande der Reinheit erhalten werden konnte, entstand bei der Einwirkung der Wärme auf das Trimethylphenylammoniumjodid noch ein anderes Dimethyltoluidin, welches sich aber nicht rein erhalten liess. Durch Methylierung bis hinauf zur Ammoniumbase und subsequente Destillation der mit Silberoxyd in Freiheit gesetzten Hydroxylverbindung wurde ein Dimethyltoluidin von dem Siedepunkte 205° erhalten. Sollte dies die dem Metatoluidin entsprechende Verbindung gewesen sein?  
A. W. H.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 704.

unterschieden. Es schien daher von einigem Interesse zu sein, diese verschiedenen Dimethyltoluidine durch directe Methylierung der entsprechenden Toluidine zu bereiten.

#### Dimethylparatoluidin.

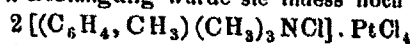
Durch wiederholte Behandlung des starren oder Paratoluidins mit Jodmethyl erhielt ich ohne Schwierigkeit die schöne, weisse, krystallinische Ammoniumverbindung. Einige Jodbestimmungen stellten ihre Identität und auch ihre Reinheit fest. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.		
		I.	II.	III.
Jod	45.85	45.39	45.88	45.81

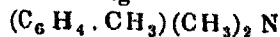
Zur weiteren Bestätigung wurde sie indess noch in das Platinsalz



verwandelt, welches folgende Platinprocente lieferte:

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Platin	27.73	27.63	27.58

Durch Behandlung des Trimethyltoluylammoniumjodids mit Silberoxyd und Destilliren der gebildeten Hydroxylverbindung wurde ein farbloses, durchsichtiges Amin von charakteristisch aromatischem Geruch erhalten, welches constant bei 208° siedete und seiner Bildungsweise nach die Zusammensetzung



besitzen musste. Durch die Analyse des schönen Platinsalzes wurden alle Zweifel beseitigt.

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Platin	28.93	29.09	29.03.

#### Dimethylorthotoluidin.

Um die Reinheit des zu diesem Versuch benutzten Toluidins vorher zu prüfen, wurde es zunächst in die Acet-Verbindung verwandelt, welche nach zwei Krystallisationen aus Wasser constant bei 107° schmolz. Die Acetgruppe wurde sodann durch Kochen mit concentrirter Salzsäure herausgenommen und das so erhaltene Toluidin durch wiederholte Behandlung mit Jodmethyl in die Ammoniumverbindung verwandelt. Trimethylorthotolylammoniumjodid  $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)(\text{CH}_3)_3\text{NI}$  krystallisirt in grossen, gut ausgebildeten Nadeln, die der Luft ausgesetzt, eine schwache Purpurfarbe annehmen. Die Jodbestimmung gab folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.
Jod	45.85	46.07.

Durch Behandlung des Jodids mit Silberoxyd und Destilliren der Hydroxylverbindung wurde Dimethylorthotoluidin, als farbloses, durchsichtiges Oel von characteristicchem, aromatischen Geruch erhalten, welcher sich indess deutlich von dem der entsprechenden Paraverbindung unterschied. Es siedete constant bei 183°. Dass diese Substanz wirklich Dimethyltoluidin und zwar im Zustand der Reinheit war, wurde durch die Analyse des Platinsalzes bewiesen.

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Platin	28.93	28.76	28.69.

Die Schwierigkeit, Metatoluidin zu erhalten, hat mich bisher von der Bereitung der entsprechenden Dimethylverbindung abgehalten.

#### 401. Oscar Landgrebe: Ueber Cyanguanidine.

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

(Eingegangen am 15. August.)

Im Verlaufe seiner Untersuchungen über die flüchtigen organischen Basen fand Hr. Prof. Hofmann,<sup>1)</sup> dass die Basen Anilin, Toluidin und Cumidin mit Cyan Additionsproducte liefern, in denen zwei Molecule der Basis mit einem Molecul Cyan verbunden sind. Beim Studium des im weiteren Verlaufe dieser Arbeit von ihm dargestellten Melanilins, dessen Identität mit dem aus Diphenylsulfoharnstoff dargestellten Diphenylguanidin später festgestellt worden ist,<sup>2)</sup> fand er,<sup>3)</sup> dass auch diese Base mit Cyan ein Additionsproduct liefert. Ein Molecul der Base verbindet sich mit einem Molecul Cyan zu Dicyanomelanilin oder Dicyandiphenylguanidin.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Hofmann habe ich das Verhalten des Cyan gegen Ditolylguanidin geprüft.

#### Dicyanditolylguanidin.

Leitet man durch eine abgekühlte ätherische Lösung von Ditolylguanidin Cyan, so beginnt schon während des Einleitens eine reichliche Ausscheidung von farblosen langen Nadeln des Cyankörpers, die sich besonders an der Mündung des Zuleitungsrohres ansetzen, und dasselbe leicht verstopfen. Man muss daher ein Rohr von grossem Durchmesser anwenden. Nach vollendeter Sättigung ist die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallnetz erstarrt. Die abfiltrirte Mutterlauge setzt nur nach längerem Stehen noch einige Krystalle ab. Zu ihrer Reinigung wird die Substanz einige Mal aus Alkohol umkrystallisirt.

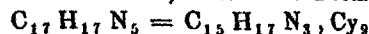
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. LXII, 129.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 987 u. 947.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. LXVII, 159.

Hierbei ist Kochen der Flüssigkeit möglichst zu vermeiden, weil die Cyanverbindung beim Sieden ihrer alkoholischen Lösung und schon beim Abdampfen derselben auf dem Wasserbade bei ungefähr 50° sich zersetzt. Hierbei färbt sich die Lösung dunkelbraun, und hinterlässt beim vollständigen Abdampfen eine braune harzige Masse. Aus diesem Grunde kann man auch bei der Darstellung der Cyanverbindung keine alkoholische Lösung von Ditolylguanidin anwenden. Das Dicyanditolylguanidin ist in siedendem Alkohol leicht löslich und scheidet sich daher beim Erkalten nicht aus; beim Abdampfen erhält man aber nur die braunen Zersetzungsproducte.

Die Elementaranalyse der gereinigten und bei 50—60° getrockneten Substanz führte zu Zahlen, welche der Formel:



entsprechen.

I. 0.2666 Gr. Substanz gaben 0.1534 Gr. Wasser und 0.6820 Gr. Kohlensäure.

II. 0.4950 Gr. Substanz gaben 0.2529 Gr. Wasser und 1.2652 Gr. Kohlensäure.

Die Formel  $C_{17}H_{17}N_5$  verlangt:

	Theorie.		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
$C_{17}$	204	70.10	69.76	69.70
$H_{17}$	17	5.85	6.39	5.68
$N_5$	70	24.05	—	—
	291	100.00.		

Auch hier hat sich also ein Molecul Ditolylguanidin mit einem Molecul Cyan verbunden.

Dicyanditolylguanidin ist sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Aether; beim langsamen Verdunsten seiner ätherischen Lösung erhält man es in sehr gut ausgebildeten wasserhellen Prismen. Beim Erhitzen fängt es schon bei 70—80° an, sich zu zersetzen und unter Bräunung Ammoniak zu entwickeln, und bei 150° ist es zu einem braunen Harz zusammengeschmolzen. In alkoholischer Lösung giebt es mit Silbernitrat und mit Quecksilberchlorid weisse Niederschläge.

Gegen Säuren verhält sich das Dicyanditolylguanidin ganz analog dem Dicyandiphenylguanidin. Nach den Angaben A. W. Hofmann's<sup>1)</sup> löst sich letzteres zwar in verdünnten Säuren, aber diese Lösung trübt sich schon nach wenigen Minuten wieder unter Abscheidung von Diphenyloxalylguanidin (Melanoximid). In alkoholischer Lösung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gekocht, verwandelt sich Dicyandiphenylguanidin in Diphenylparabansäure.<sup>2)</sup> Beide Umsetzungen erleidet auch das Dicyanditolylguanidin.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. LXXIV, 1.

<sup>2)</sup> Lond. Royal. Soc. Proc. XI, 275.

## Ditolyloxalylguanidin.

Die Umwandlung des Dicyandiphenylguanidins durch Einwirkung verdünnter Säuren findet fast noch schneller statt, als die entsprechende Umwandlung der Phenylverbindung. Uebergiesst man die Cyanverbindung mit verdünnter Salzsäure, so färbt sie sich dunkelgelb, löst sich, aber noch bevor die gesammte Menge gelöst ist, tritt schon Ausscheidung einer hellgelb gefärbten, schwach krystallinischen Verbindung ein, und nach einigen Augenblicken ist die ganze Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt. Auch Essigsäure bewirkt die Umwandlung des Cyankörpers, doch ist die Einwirkung langsamer und muss durch Erwärmen unterstützt werden.

Man filtrirt den Niederschlag ab, und wäscht ihn so lange aus, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt. Hat man einen starken Ueberschuss von Säuren angewandt, oder die Reaction durch Erwärmen unterstützt, so enthält derselbe meist etwas chlorwasserstoffsaures Ditolylguanidin neben Oxalsäure, entstanden durch Zerlegung des Oxalylguanidins. Zur Reindarstellung wird das Ditolyloxalylguanidin mehrmals aus kochendem Alkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt. Es krystallisirt in farblosen, manchmal zu Rosetten gruppirten Nadelchen, und scheidet sich gewöhnlich an den Gefässwänden in Form einer Kruste ab. Der Schmelzpunkt der gereinigten Verbindung liegt bei 188,5°.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

I. 0.2566 Gr. Substanz gaben 0.1250 Gr. Wasser und 0.6648 Gr. Kohlensäure.

II. 0.1774 Gr. Substanz gaben 0.087 Gr. Wasser und 0.4585 Gr. Kohlensäure.

III. 0.1730 Gr. Substanz gaben 0.0834 Gr. Wasser und 0.4480 Gr. Kohlensäure.

IV. 0.2500 Gr. Substanz gaben nach der Methode von Dumas 32.4 Cc. Stickstoff bei 11.2° und 747.1 Barometerstand.

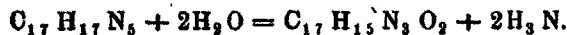
Die Formel des Ditolyloxalylguanidin  $C_{17}H_{15}N_3O_2$  verlangt:

	Theorie.		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
$C_{17}$	204	69.62	70.66	70.48	70.62	—
$H_{15}$	15	5.12	5.54	5.45	5.30	—
$N_3$	42	14.34	—	—	—	15.175
$O_2$	32	10.92	—	—	—	—
	<hr/>					
	293	100.00.				

Die Elementaranalyse lieferte stets den Kohlenstoff erheblich zu hoch. Obgleich nun die völlige Analogie der Reaction mit der in der Phenylreihe beobachteten, ferner der Umstand, dass beim Erwärmen mit Alkalien und Säuren der Körper sich in Ditolylguanidin und Oxalsäure spaltet — ersteres durch den Schmelzpunkt 167°, letztere



durch die Kalkreaction nachgewiesen — endlich der noch zu besprechende Uebergang der Verbindung in Ditolylparabansäure kaum einen Zweifel darüber lassen, dass hier wirklich die erwartete Verbindung vorliegt, habe ich doch noch die Menge von Ammoniak bestimmt, welche beim Uebergang der Cyanverbindung in das Ditolyl-oxalylguanidin entsteht, nach der Gleichung:



Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass die Cyanverbindung unter Vermeidung jeder Erwärmung mit einem möglichst geringen Ueberschuss von verdünnter Salzsäure übergossen wurde. Diese Vorsicht ist nöthig, um eine Bildung von Ditolylguanidin auszuschliessen, da dieses durch Bildung eines Platinsalzes die Analyse fehlerhaft machen würde. Nachdem die Salzsäure einige Zeit auf die Cyanverbindung gewirkt hatte, wurde filtrirt, und im Filtrat das Ammoniak durch Platinchlorid bestimmt:

1.9314 Gr. Substanz bei 50° getrocknet lieferten 0.2596 Gr. Ammoniumplatinchlorid bei 130° getrocknet.

Nach obiger Gleichung geben 100 Th. der Cyanverbindung 9.622 Stickstoff. Die Analyse führte zu 9.6125 Stickstoff.

Nach diesem Resultat liegt hier jedenfalls die erwartete Oxalylverbindung vor.

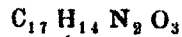
Das Ditolyl-oxalylguanidin ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol.

#### Ditolylparabansäure.

Löst man Dicyanditolylguanidin in heissem Alkohol, fügt concentrirte Chlorwasserstoffsäure zu, und kocht einige Minuten, so scheidet sich beim Erkalten die Ditolylparabansäure in farblosen, perlmutterglänzenden, breiten Blättern aus, welche die Flüssigkeit strahlenförmig durchschliessen. Es ist jedoch besser, die Parabansäure nicht direct aus dem Dicyanditolylguanidin darzustellen, sondern dieses zunächst in Ditolyl-oxalylguanidin überzuführen, und letzteres dann durch Auflösen in kochendem salzsäurehaltigem Alkohol in Parabansäure zu verwandeln. Kocht man nämlich Dicyanditolylguanidin mit salzsäurehaltigem Alkohol, so bilden sich leicht neben Parabansäure braune, harzige Zersetzungsproducte. Dies geht so weit, dass ich bisweilen gar keine Parabansäure erhielt. Auch der Uebergang des Ditolyl-oxalylguanidins in die Ditolylparabansäure ist kein glatter; nebenbei wird stets viel Ditolylguanidin regenerirt, so dass die Ausbeute an Parabansäure nie über 20 pCt. der theoretisch der angewendeten Cyanverbindung entsprechenden Menge betrug.

Die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ge-

reinierte Parabansäure zeigte den Schmelzpunkt 144°. Die Elementaranalyse gab der Formel:

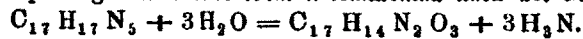


entsprechende Zahlen.

0.1482 Gr. Substanz gaben 0.0684 Gr. Wasser und 0.377 Gr. Kohlensäure.

	Theorie.		Versuch.
C <sub>17</sub>	204	69.39	69.37
H <sub>14</sub>	14	4.76	5.13
N <sub>2</sub>	28	9.53	—
O <sub>3</sub>	48	16.32	—
	294	100.00.	

Die Ditolyparabansäure entsteht also aus der Cyanverbindung durch Abspaltung von drei Moleculen Ammoniak nach der Gleichung:



Sie ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. In Wasser ist sie fast ganz unlöslich.

Gegen Säuren und Alkalien verhält sich Ditolyparabansäure wie Diphenylparabansäure. Beim längeren Kochen mit concentrirten Säuren wird sie vollständig in Toluidin, Oxalsäure und Kohlensäure zerlegt. Noch leichter zerlegen sie die Alkalien. Ich hatte Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur auf Parabansäure in alkoholischer Lösung wirken lassen, in der Hoffnung, eine Oxalursäure zu bekommen. Aber schon nach wenigen Stunden hatten sich am Boden des Gefässes Krystalle von Ditolyharnstoff ausgeschieden, während in der Mutterlauge Oxalsäure nachzuweisen war. Die aus Alkohol umkrystallisirten Krystalle wurden der Analyse unterworfen:

I. 0.2182 Gr. Substanz gaben 0.1379 Gr. Wasser und 0.5970 Gr. Kohlensäure.

II. 0.1802 Gr. Substanz gaben 0.1054 Gr. Wasser und 0.5970 Gr. Kohlensäure.

Die Formel

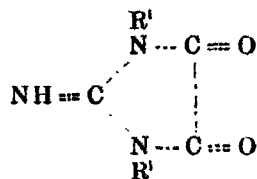


des Ditolyoxyharnstoffs verlangt:

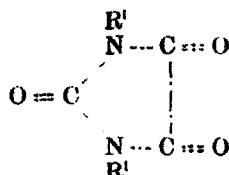
	Theorie.		Versuch	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>15</sub>	180	75.00	74.46	74.47
H <sub>16</sub>	16	6.67	6.98	6.498
N <sub>2</sub>	28	11.66	—	—
O	16	6.67	—	—
	240	100.00.		

Der Körper schmolz bei 250—260° unter Zersetzung, erhitzt, entwickelte er den stechenden Geruch nach Cyanat, Eigenschaften, welche mit denen des Ditolyharnstoffs übereinstimmen.

Eine Constitutionsformel für die Cyanguanidine ist, so viel ich weiss, bis jetzt nicht aufgestellt worden. Für die Oxalylguanidine und die substituirten Parabansäuren ergibt sich die Constitution aus den Spaltungsproducten. Erstere zerfallen durch Säuren und Alkalien in Oxalsäure und die entsprechenden Guanidine, letztere in Oxalsäure und den entsprechenden Harnstoff. Daraus ergibt sich für die Oxalylguanidine als wahrscheinlichste Formel:



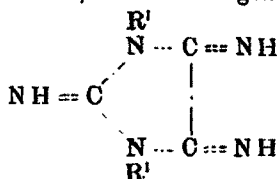
für die substituirten Parabansäuren:



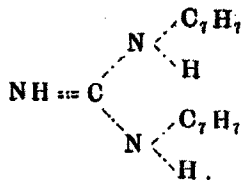
Auch Herr A. W. Hofmann fasst diese Körper in diesem Sinne auf. Die Oxalylguanidine sind nach seiner Ansicht in eine Reihe zu stellen mit Imiden, da sie auch betrachtet werden können, als entstanden aus oxalsaurem Guanidin durch Austritt zweier Wassermolecul. Dieser Ansicht entsprechend, nannte er das Diphenyloxalylguanidin anfangs Melanoximid.

Für die Cyanguanidine scheint mir der Uebergang in die Oxalylguanidine und weiterhin in die Parabansäuren wesentlich zu sein.

Durch Einwirkung dreier Molecule Wasser entstehen nach und nach drei Molecule Ammoniak, während drei Atome Sauerstoff an Stelle dreier Imidreste in das Molecul eintreten. Dieses Verhalten scheint mir am besten erklärt, durch die folgende Formel:

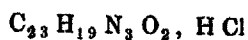


Dieselbe erklärt auch die übrigen bekannten Reactionen dieser Verbindungen genügend. Natürlich sind diese Formeln unter der Voraussetzung aufgestellt, dass die Formel für das Ditolyguanidin (resp. Diphenylguanidin) die allgemein bis jetzt angenommene ist:



#### Isomere Cyanguanidine.

In der Hoffnung, aus Ditolylxalyguanidin durch Eiuwirkung von Anilin einen dem Oxaluranilid analogen Körper zu erhalten, erhitze ich trocknes, pulverisirtes Ditolylxalyguanidin mit Anilin. Die Reaction verlief jedoch nicht in der erwarteten Weise. Ditolylxalyguanidin löst sich beim Erhitzen mit Anilin in letzterem, und zugleich findet starke Ammoniakentwicklung statt. Es bildet sich ein dunkelroth gefärbter Syrup, der beim Erkalten nicht erstarrt. Giesst man denselben in verdünnte Salzsäure, so entsteht ein rother, bald krystallinisch werdender Niederschlag, der mit rother Farbe in Alkohol sich löst, und beim Erkalten in kleinen Nadeln auskrystallisirt. Diese Substanz ist das salzsaure Salz einer neuen Base. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren, aus Alkohol gereinigt, und bei 140° getrocknet, gab sie auf die Formel



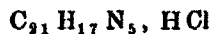
stimmende Zahlen. Demnach ist der Körper entstanden durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen Phenyl. Eine ausführlichere Beschreibung dieses Salzes und der daraus entstehenden Base, hoffe ich in einer späteren Mittheilung zu geben.

Nachdem ich diese eigenthümliche Einwirkung des Anilins auf das Ditolylxalyguanidin gefunden hatte, prüfte ich, ob Anilin sich gegen die phenylirten Cyanguanidine ähnlich verhält. Diese Versuche waren um so mehr angezeigt, als Hr. Hofmann, wie weiter unten näher angeführt ist, bereits zwei isomere Dicyantriphenylguanidine dargestellt hat. In der That ist denn auch die Reaction ganz in dem erwarteten Sinne verlaufen.

#### Dicyantriphenylguanidine.

Das chlorwasserstoffsäure Salz dieser Basis kann man erhalten, wenn man Anilin und Dicyandiphenylguanidin zusammen erhitzt, wobei ebenfalls Ammoniak entweicht. Giesst man die entstandene syrupartige Schmelze in verdünnte Salzsäure, so scheidet sich das Salz als gelbbrauner Niederschlag aus. Diese Art der Darstellung liefert aber in Folge der Bildung von Nebenproducten keine besonders gute Ausbeute. Weit besser ist es, statt des freien Anilins das chlorwasserstoffsäure Anilin anzuwenden. Setzt man zu einer heissen Lösung von Dicyandiphenylguanidin eine Lösung von chlorwasserstoffsäurem Ani-

lin, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun. Man erhitzt dieselbe zum Kochen, fügt Wasser zu, bis gerade eine bleibende Ausscheidung erfolgt, und lässt erkalten. Das chlorwasserstoffsaurer Salz der neuen Basis scheidet sich dann in gelbbraun gefärbten Nadelchen ab, die unter dem Mikroskop als gut ausgebildete Prismen erscheinen, und sich durch starken Glanz auf den Krystallflächen auszeichnen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurden sie gereinigt. Beim Erhitzen auf  $140^{\circ}$  verlieren sie Krystallwasser, wobei die gelbbraune Farbe in Ziegelroth übergeht. Beim Erhitzen über  $250^{\circ}$  zersetzt sich das Salz. Eine Analyse der bei  $140^{\circ}$  getrockneten Substanz gab Zahlen, welche mit der Formel



übereinstimmen.

I. 0.2046 Gr. Substanz gaben 0.0924 Gr. Wasser und 0.5044 Gr. Kohlensäure.

II. 0.2530 Gr. Substanz gaben bei einer Stickstoffbestimmung nach Dumas 44 Cc. Stickstoff bei  $26.6^{\circ}$  und  $759.9^{\circ}$  Barometerstand.

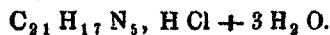
Hieraus berechnet sich:

	Theorie.		Versuch	
			I.	II.
$C_{21}$	252	67.12	67.23	—
$H_{18}$	18	4.79	5.02	—
$N_5$	70	18.64	—	19.23
Cl	35.5	9.45	—	—
	375.5	100.00		

Eine Krystallwasser-Bestimmung ergab folgendes Resultat:

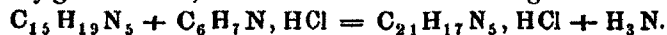
0.8297 Gr. Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, verloren beim Erhitzen auf  $140^{\circ}$  0.0997 Gr.

Diese Analyse führt zu der Formel:



	Theorie.	Versuch.
Krystallwasser	12.57	12.016.

Es liegt also hier in der That ein chlorwasserstoffsaurer Dicyan-triphenylguanidin vor, entstanden nach der Gleichung:



Das Salz ist in Wasser sehr schwer löslich, in heissem Alkohol und Aether leicht löslich.

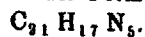
Um die freie Base zu erhalten, löst man das Salz in heissem, ammoniakhaltigen Alkohol, lässt die Lösung kurze Zeit kochen, filtrirt und setzt zu dem noch heissen Filtrat Wasser, bis gerade ein Niederschlag entsteht. Dieser, der anfangs unkrystallinisch ist, wird beim Umrühren mit dem Glasstab oder durch Aufkochen krystallinisch. Lässt man nun die Lösung erkalten, so krystallisirt die Basis in hell-

gelb gefärbten Nadelchen aus. Zu ihrer Reinigung wurde sie mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, wobei ich in der Weise verfuhr, dass ich sie in kochendem Alkohol löste, filtrirte, darauf sofort Wasser zusetzte bis zur Entstehung eines bleibenden Niederschlags, und dann erkalten liess. Nachdem ich diese Operation einige Male wiederholt hatte, löste ich zuletzt die getrocknete Substanz in absolutem Alkohol und liess die Lösung ohne Wasserezusatz erkalten. Hierbei schied sich die Basis in dunkelbraunen, auf den Krystallflächen violett schillernden Nadeln aus. Diese verlieren beim Erhitzen auf  $120^{\circ}$  Krystallwasser, wobei die dunkelbraune Farbe in ein schmutziges Gelb übergeht. Die Analyse der wasserfreien Base gab folgendes Resultat:

I. 0.2458 Gr. Substanz gaben 0.1252 Gr. Wasser und 0.6708 Gr. Kohlensäure.

II. 0.2561 Gr. Substanz gaben 0.1181 Gr. Wasser und 0.6976 Gr. Kohlensäure.

Diese Analysen führen zu der Formel:



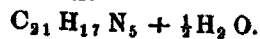
Dieselbe verlangt:

	Theorie.		Versuch	
			I.	II.
$C_{21}$	252	74.34	74.43	74.29
$H_{17}$	17	5.01	5.66	5.12
$N_5$	70	20.65	—	—
	339	100.00.		

Eine Krystallwasserbestimmung gab folgendes Resultat:

2.6214 Gr. Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet verloren beim Erhitzen auf  $120^{\circ}$  0.0786 Gr.

Dies führt zu der Formel:



	Theorie.	Versuch.
Krystallwasser	2.59	2.998.

Das Dicyantriphenylguanidin ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Es bildet, ausser mit Salzsäure, noch mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure gelbgefärbte, gut krystallisirende Salze. Mit Platinchlorid giebt es ein in gelben Nadeln krystallisirendes, in Alkohol leicht lösliches Doppelsalz. Die wasserfreie Base schmilzt bei  $172.5^{\circ}$ . Das Dicyantriphenylguanidin lässt sich auch in Diphenylparabansäure überführen, aber nur durch langes Kochen seiner alkoholischen Lösung mit einem bedeutenden Ueberschuss von concentrirter Salzsäure.

Die Basis ist isomer mit einem Triphenylguanidin, welches Hr. A. W. Hofmann<sup>1)</sup> durch Einleiten von Cyangas in eine alkoholische

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 765.

Lösung von  $\alpha$ -Triphenylguanidin (Schmelzpunkt 143°) erhalten hatte. Dieser Cyankörper ist farblos, bildet kein chlorwasserstoffsäures Salz, sondern geht, der Umsetzung des Dicyandiphenylguanidins und Dicyanditolylguanidins entsprechend, beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure in ein gelbgefärbtes Triphenyloxalylguanidin über. Beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure verwandelt es sich unter Anilin- und Ammoniakspaltung leicht in Diphenylparabansäure, ist also in jeder Beziehung von der oben beschriebenen Basis verschieden.

Dagegen ist dieselbe offenbar identisch mit einem von A. W. Hofmann ebenfalls in diesen Berichten beschriebenen Dicyantriphenylguanidin, welches er bei der Einwirkung von Cyan auf Anilin<sup>1)</sup> neben Cyanilin als Nebenproduct erhalten hat. Die Angaben über diese Base in diesen Berichten,<sup>2)</sup> welche Hr. Prof. Hofmann aus seinen Tagebüchern noch vervollständigte, stimmen mit den Ermittlungen über die Eigenschaften des von mir dargestellten Körpers überein. Diese Base krystallisirte aus heissem mit Wasser versetztem Alkohol in gelben Nadeln, aus absolutem Alkohol in dunkelbraunen Nadeln, welche ein halbes Aequivalent Krystallwasser enthielten. Das chlorwasserstoffsäure Salz war roth gefärbt. Die Basis ging bei längerem Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure, leichter beim Erhitzen mit verdünntem Alkohol unter Druck, unter Ammoniak- und Anilinabspaltung in Diphenylparabansäure über. Angesichts dieser Verhältnisse, namentlich aber der Thatsache, dass beide auf so verschiedenen Wegen gewonnenen Basen mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser krystallisiren, lässt sich die Identität beider Körper nicht bezweifeln.

Zur Unterscheidung der beiden isomeren Cyantriphenylguanidin schlage ich vor, den durch Einwirkung von Cyan auf  $\alpha$ -Triphenylguanidin erhaltenen Körper  $\alpha$ -Triphenylguanidin zu nennen, die durch Einwirkung von chlorwasserstoffsäurem Anilin auf Dicyantriphenylguanidin erhaltene Basis  $\beta$ -Dicyantriphenylguanidin zu nennen.

Durch vorläufige Versuche habe ich gefunden, dass chlorwasserstoffsäures Anilin mit Dicyanditolylguanidin und mit Diphenyloxalylguanidin ähnliche Reactionen giebt; in gleicher Weise wirkt chlorwasserstoffsäures Toluidin. Weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand behalte ich mir vor.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. LXVI, 130.

<sup>2)</sup> III, 764.

## Correspondenzen.

402. R. Gerstl, aus London, den 12. Juli.

Mittheilungen in der Chemischen Gesellschaft waren:

[3. Mai] J. W. Thomas, „Einige Bemerkungen über Gasanalyse“. Im Laufe von Untersuchungen über das Verhalten verschiedener Gase gegen Kalipyrogallat kam Verfasser zur Ansicht, dass es besser ist, der Pyrogallussäure ausser dem Aetzkali auch noch Kalicarbonat zuzufügen.

Russell und Lapraik, „Zersetzung von Stickoxyd durch Kalipyrogallat“. Von Stickoxyd, dessen Reinheit mittelst schwefelsaurem Eisenoxydul geprüft worden war, wurden 58—59 pCt. in einer Lösung des obengenannten Salzes absorbirt. Pyrogallat, das mit Sauerstoff gesättigt worden, absorbirte 76 pCt. Stickoxyd, und 75—77 pCt. wurden von Aetzkali für sich zurückgehalten. Das unabsorbirt gebliebene Gas besteht, in runden Zahlen, aus 90 pCt. Stickoxydul, 2 pCt. Stickoxyd und 8 pCt. Stickstoff. Pyrogallussäure für sich hat keine Wirkung auf Stickoxyd und Stickoxydul, und das letztere Gas wird von alkalischen Pyrogallaten nicht beeinflusst. Erhitzen mit Wasser in geschlossenen Röhren durch 14 Tage und Stehenlassen der ungeöffneten Röhren durch 4 Monate brachte eine ähnliche Zersetzung des Stickoxydes herbei. Aus diesen Daten folgern die Verfasser, dass es nicht verlässlich sei, bei der Untersuchung der durch Verbrennung von Wasserrückständen erhaltenen Gase, aus der durch Kalipyrogallat veranlassten Volumverminderung die Gegenwart von Sauerstoff zu schliessen.

Stenhouse und Groves, „Beiträge zur Geschichte der Naphtalin-Reihe“. Nitroso- $\beta$ -Naphtol. Die folgende Bereitungsweise soll viel vortheilhafter als die von Fuchs <sup>1)</sup> angegebene sein. 1 Theil reines  $\beta$ -Naphtol wurde in 10 Th. kochenden Wassers, dem 1 Th. Aetznatron von 1.323 spec. Gew. zugesetzt worden, gelöst; die Lösung wurde gekühlt, mit 100 Th. Wasser vermischt und derselben dann 2 Th. wässerigen Nitrosylsulfats — 15 pCt. des letzteren in 200 Th. Wasser — zugefügt. Nach 12- bis 20stündigem Stehenlassen wurde der Niederschlag auf einem Leinenfilter gesammelt, gewaschen, in dünner Aetzkalkilösung gelöst, aus dieser Lösung als Barytsalz präcipitirt und dieses durch Salzsäure zersetzt. Lösen und Niederschlagen wurden einigemal wiederholt. Das reine Produkt hat die Formel  $C_{10}H_8(NO)OH$ . Mit verdünnter Salpetersäure behandelt, entsteht Mononitro- $\beta$ -Naphtol. Durch Behandlung der in verdünnter

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 625, 1026.



Ammonlösung suspendirten Bariumverbindung des Nitroso- $\beta$ -Naphthols mit Schwefelwasserstoff entstand ein Amidokörper, der durch Lösen in dünner Schwefelsäure und Vermengen dieser Lösung mit Bichromatlösung in  $\beta$ -Naphtachinon,  $C_{10}H_8O_2$ , übergeht, welches letzterer Körper wieder durch Jodwasserstoffsäure in ein Hydrochinon verwandelt wurde. Dies ist der erste Fall der Ableitung zweier isomerer Chinone —  $\alpha$ -Naphtachinon ist früher schon von Groves dargestellt worden — von einem und demselben Kohlenwasserstoffe.

Herr Hartley zeigt ein Muster von Asbest-Pappe vor. Dieses Erzeugnis — das in Glasgow fabricirt wird und um 4 sh. das Pfund zu haben ist — eignet sich vortreflich als Umhüllung, respective Unterstützung, von Retorten, Tiegeln u. s. w.

[17. Mai.] Muir und Suguira, „Modification des Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungs-Apparates“. Die Verfasser entschlagen sich des Gebrauchs der Kautschukplatte und lesen die Höhe der Quecksilbersäule mittelst des Kathetometers ab, wenn die Röhre hinreichend abgekühlt ist.

J. W. Mallet, „Flüssigkeit in Fluorspath“. Ein im Besitze des Verfassers befindlicher Krystall enthält eine halb mit Flüssigkeit, halb mit einer Blase gefüllte Höhlung; die Flüssigkeit scheint Wasser zu sein.

J. B. Hannay, „Dehydriren wasserhaltiger Verbindungen“. Verfasser hat verschiedene mit Wasser krystallisirende Salze in einer Liebig'schen Trockenröhre mittelst eines Luftstromes entwässert. Aus den wechselnden Geschwindigkeiten des Wasserverlustes folgert er die Existenz bestimmter niedrigerer Hydrate; so glaubt er, dass Magnesiumsulfat, bevor es zu  $MgSO_4 + H_2O$  wird, durch die Stadien  $MgSO_4 + 6H_2O$  (5 Minuten lang auf  $100^\circ$  erwärmt),  $MgSO_4 + 3H_2O$  (nach 45 Minuten) und  $MgSO_4 + 2H_2O$  passirt.

W. Ramsay, „Dehydriren wasserhaltiger Verbindungen“. Verfasser hat nach Hannay's Methode die Hydrate von Thonerde-, Eisen-, Blei- und Kupferoxyd untersucht und findet, dass  $Al_2O_3 + 4H_2O$ ,  $Al_2O_3 + 3H_2O$  u. s. w. und die analogen Eisenverbindungen ( $Fe_2O_3 + H_2O$  ausgenommen) nicht existiren, dass aber andererseits  $3PbO + H_2O$  und  $2PbO + H_2O$  vorhanden sind.

Mit Bezugnahme auf die zwei vorstehenden Mittheilungen schlägt Hr. Church vor, Verbindungen, deren Wassergehalt vom Druck der Atmosphäre abhängt, „Barohydrate“, und jene, deren Wassergehalt mit der Feuchtigkeit variirt, „Hydrohydrate“ zu nennen.

Dale und Schorlemmer, „Umwandlung des Aurins in Rosanilin“. Bereits in diesen Berichten veröffentlicht. (X, 1016.)

M. M. P. Muir, „Wismuthverbindungen“. Verschiedene Versuche, Wismuthoxydul darzustellen, misslingen; Schneider's Methode ist erfolgreich. Durch Sublimiren von Wismuthchlorür entsteht ein

Oxychlorid,  $\text{Bi}_3\text{Cl}_3\text{O}_2$  oder  $\text{Bi}_4\text{Cl}_4\text{O}_3$ ; Einwirkung von Schwefel auf das Chlorür liefert die Verbindung  $\text{BiSCl}$ .

J. Philippson, „Theorie des Leuchtens der Flamme“.

[7. Juni.] J. W. Thomas, „In Braunkohle und Mineralbarz eingeschlossene Gase“. Vier, von Bovey Heathfield (England) stammende, durch Structur sich unterscheidende Materiale wurden auf ihre eingeschlossenen Gase untersucht.

No. 1. Blätteriger Lignit. Erhitzen auf  $50^\circ$  von 100 Gramm durch 12 Tage gab 56.1 Cc. Gas, bestehend in 100 Theilen aus 87.25  $\text{CO}_2$ , 0.24 O, 3.59 CO und 8.92  $\text{H}_2\text{O}$ . Von einem zweiten, auf  $50^\circ$  erhitzten Muster wurden 100 Gr. 18 Tage auf  $100^\circ$  erhitzt; es wurden 59.9 Cc. Gas freigemacht, das aus 89.53  $\text{CO}_2$ , 5.11 CO, 0.33  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  und 5.03 N bestand. Erhitzen auf  $150^\circ$  führte Zersetzung herbei; unter den Produkten fanden sich Mercaptan, Schwefelallyl und andere geschwefelte organische Körper vor. Bei  $200^\circ$  wurden etwa 18 CC. Gas erhalten, die, vorzüglich in den zuletzt übergehenden Theilen, aus 82.06  $\text{CO}_2$ , 2.82 H, 14 CO, 0.49  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 0.48  $\text{C}_3\text{H}_6$  und 0.27 N bestanden. Schon bei  $100^\circ$  schwärzte sich das Quecksilber der Sprengelpumpe; bei  $250^\circ$  war die Einwirkung des Schwefels auf das Quecksilber so heftig, dass die Fallröhre der Pumpe verstopft wurde.

No. 2. Dichter, brauner Lignit. Erhitzen auf  $50^\circ$  (gleichfalls von 100 Gr.) gab 48.5 Cc. aus 96.23  $\text{CO}_2$ , 0.11 O, 2.42 CO, 1.24 N und einer Spur  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  bestehendes Gas. Bei  $100^\circ$  sublimirte Schwefel in kleinen Krystallen und bei  $185^\circ$  trat Zersetzung ein. Bei  $200^\circ$  freigeschafftes Gas enthielt 86.30  $\text{CO}_2$ , 7.41 CO, 2.08  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , 3.34  $\text{CH}_4$ , 0.53  $\text{C}_3\text{H}_8$  und 0.34 N.

No. 3. Dichter, erdiger Lignit, ohne holzartige Structur, von schwärzlicher Farbe, an den Spaltflächen reichlich mit Eisenoxyd belegt. Zersetzung begann bei  $180^\circ$ . Die bei  $200^\circ$  entbundenen Gase waren 0.41  $\text{H}_2\text{S}$ , 91.68  $\text{CO}_2$ , 0.41  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , 7.12 CO, 0.38 N und Spuren von H.

No. 4. Mineralpech. Schmolz bei  $110^\circ$  und zersetzte sich bei  $120^\circ$  so rasch, dass die Pumpe sich gänzlich verstopfte.

Vergleicht man die obigen Daten mit den bei ähnlicher Behandlung von Schwarzkohle erhaltenen, so zeigt sich eine geringere Stabilität der Braunkohle und Abwesenheit der Paraffine. Das Auftreten geschwefelter organischer Verbindungen in Gegenwart von Eisenoxyd dürfte das Vorkommen von Eisenpyrit in der Schwarzkohle besser erklären, als die Theorie, derzufolge Pyrite durch Redaction von Sulfaten entstünden.

Herr Frankland, „Apparat für Gasanalyse“. Drei, im bekannten Frankland'schen Apparat vorfindliche Nachteile werden hier verbessert. Der Kautschukstopfen im Boden der Wasserröhre wird jetzt durch eine eiserne Platte ersetzt; die beiden Gasröhren



bindung der Base  $C_{20}H_{14}N_2O_6$ . Diese letztere Base und ihre Salze sind nahezu unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff; ganz kleine Mengen der Base lösen sich mit tiefblauer Farbe in Eisessig und in kochendem Anilin; concentrirte Schwefelsäure löst sie leicht mit prachtvoller Magentafarbe.

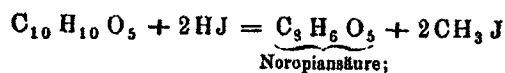
Bromwasserstoff-Tribromhydrocotarnin zerfällt bei  $200^\circ$  nach der Gleichung



Bromtarconin bildet scharlachrothe Krystalle,  $C_{12}H_8BrNO_3$ , die, bei  $100^\circ$  getrocknet, ihr Wasser verlieren. Löst man die wasserfreie Verbindung in absolutem Alkohol, so erhält man dieselbe beim Abkühlen in prachtvollen, carminrothen Krystallen.

Zink und Salzsäure fügen Bromcotarnin 2 Atome Wasserstoff zu und es entsteht Bromhydrocotarnin.

Opiansäure liefert mit Jodwasserstoffsäure behandelt Noropiansäure



sie ist nicht identisch mit der von Tiemann erhaltenen Isonoropiansäure.

Wright und Piesse, „Citronenöl“. Das aus der Schale von *Citrus Limetta* stammende Oel hatte bei  $15.5^\circ C.$  das spec. Gew. 0.90516. Ungefähr zwei Drittel destillirte unterhalb  $186^\circ$  über und dieser Theil lieferte nach fractioneller Destillation, zum Theil über Natrium, ein bei  $176^\circ$  siedendes Terpen. Das unbeständige Dibromid gab beim Erhitzen — ungleich dem des Hesperidens — nur wenig Cymol; dies letztere siedet bei  $176^\circ$  und lieferte mit Chromsäure behandelt, Terephtal- und Essigsäure. Dieses Terpen ist somit sehr ähnlich dem aus Pomeranzenöl erhaltenen, dessen Dibromid, wie Oppenheim gezeigt hat, beim Erhitzen für sich nur wenig Cymol giebt.

Der bei  $186^\circ$  sich nicht verflüchtigende Theil gab zwischen  $186^\circ$  und  $250^\circ$  nur einige Tropfen Destillat. In der Retorte blieb ein harziger Syrup zurück, in dem sich nach Monate langem Stehen Krystalle vorfanden; diese wurden getrennt, gereinigt und analysirt; die analytischen Zahlen führten zur Formel  $C_{24}H_{23}O_5$ . Die weissen, glimmerartigen Täfelchen schmelzen bei  $162^\circ$  (corrig.) und geben, mit Aetkali geschmolzen, keine Protocatechusäure, wie dies mit Hesperiden der Fall.

C. F. Cross, „Primärer Normal-Heptylalkohol und einige Abkömmlinge desselben“. Das durch rasche trockene Destillation von Rhoicinusöl erhaltene Oenanthol wurde in Essigsäure gelöst, die Lösung

mehrere Tage lang mit Natriumamalgam behandelt, der Alkohol abgezogen und durch fractionelle Destillation gereinigt. Heptylalkohol ist farblos und besitzt einen angenehmen Birnengeruch; sein spec. Gew. bei 16° ist 0.830 und siedet er bei 175.5° unter 764.1 Mm. Druck. Die folgenden Abkömmlinge wurden dargestellt:

	Spec. Gew. bei 16°	Siedep.	Barom.
Heptyl-Chlorid . . . .	0.881	159.2°	754.0 Mm.
- Bromid . . . .	1.133	178.5	750.6 -
- Jodid . . . .	1.346	201.0	754.8 -
- Acetat . . . .	0.874	191.5	758.5 -
- Oenanthylat .	0.870	270—272	760.0 -
- Aetyl-Aether.	0.790	165.0	748.3 -

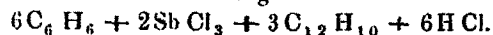
Diese Zahlen der Siedepunkte stimmen sehr gut mit den von Schorlemmer berechneten überein.

Im Zusatz zu ihrer Mittheilung über die Umwandlung des Aurins in Rosanilin <sup>1)</sup> berichten Dale und Schorlemmer, dass das Hydrochlorid des Aurins dasselbe Spectrum besitzt, wie die Salzsäureverbindung des Rosanilins und dass sie ihre Base in Hofmann's Grün Blau und Violet überführt haben.

In dieser Sitzung zeigte J. W. Thomas einen Rüttelapparat, der das beschleunigte Ansammeln eines Niederschlages zum Zwecke hat.

[21. Juni] H. Grimshaw, „Diamyl“. Es wurde durch vorsichtiges Vermengen von Natrium mit der sechsfachen Menge Bromamyl, Erhitzen des Gemenges durch 6 Stunden auf 140—150° und Abdestilliren gewonnen und durch wiederholtes fractionelles Destilliren gereinigt. Der Siedepunkt des reinen Diamyls ist 168° bei 751 Mm. Durch Zusammenbringen von Chlor mit Diamyldämpfen entstand das Chlorid, welches mit Bleiacetat und Essigsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 160—170° erhitzt, eine leichte bewegliche, bei 198—215° siedende Flüssigkeit gab. Durch Kochen dieser letzteren mit Aetzkali wurden zwei Alkohole erhalten, Siedepunkte 202—203° und 211—213° bezüglich, die mittelst Chromsäure oxydirt, Essigsäure lieferten.

W. Smitt, „Einwirkung flüchtiger Chlormetalle auf gewisse Kohlenwasserstoffe bei hoher Temperatur“. Die gemischten Dämpfe von Trichlorantimon und Benzol wurden durch eine mit Bimsstein gefüllte und hochehitze Glasröhre geleitet, das durchgegangene Gemenge condensirt und das Condensationsprodukt in die Flasche, aus welcher das Benzol herausdestillirte, gegossen, von wo es in Dampfform durch die, das Trichlorantimon enthaltende Retorte und dann durch die Verbrennungsröhre ging. Diese Operation wurde dreimal wiederholt. Die Reaction verlief nach der Gleichung



<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1123.

Die Ausbeute an Diphenyl war ziemlich bedeutend; sie war aber noch grösser beim Substituiren von Tetrachlorzinn für das Antimonsalz.

Toluol gab bei ähnlicher Behandlung unangenehm riechende, bei 270—320° siedende Oele. Naphtalin lieferte ein rothes Oel, aus dem durch Destillation gelbe Krystalle von Isodinaphtalin erhalten wurden.

W. Smith, „Isodinaphtylsulfosäure“. Naphtalin, mit der fünf-fachen Menge concentrirter Schwefelsäure erhitzt, das Produkt mit Bariumcarbonat behandelt und die so erhaltene Lösung verdampft, gab zuerst das  $\alpha$ -, nachher das  $\beta$ -Salz. Isodinaphtyl, mit seinem halben Gewichte concentrirter Schwefelsäure erhitzt, gab die  $\beta$ -Säure und nur in geringer Menge die  $\alpha$ -Säure.

W. Smith, „Ein neues Dinaphtyl“. Beim Erhitzen von Naphtalin für sich oder in Gegenwart eines flüchtigen, leicht aufbrechbaren Metallchlorides, wurde nebst Isodinaphtyl eine gelbe, in leichtem Petroleum lösliche Substanz erhalten. Durch Reinigen des rohen Isodinaphtyls mittelst Petroleumäthers wurde eine schön rothe Lösung gewonnen, die bei spontaner Verdampfung Krystalle ausschied. Mit vieler Mühe gelang es, diese zu reinigen und in drei, bezüglich bei 75°, 147° und 250—255° schmelzende Verbindungen zu scheiden. Die letztere dieser drei Gruppen löst sich in Petroleum und Alkohol mit prachtvoll blauer Fluorescenz und Verfasser glaubt, dass sie mit dem polymeren Dinaphtyl von Lossen und Otto identisch ist; der bei 147° schmelzende Körper ist ein gleichfalls von Lossen gefundenes isomeres Dinaphtyl; die bei 75° schmelzende Substanz ist ein drittes Dinaphtyl. Uebersichtlich zusammengestellt verhalten sich die drei Isomeren folgendermassen:

	schmilzt	krystallisirt	löst sich
Isodinaphtyl No. 1	187°	leicht in rhombischen Tafeln	schwer in Alkohol u. Aether, besser in kochendem Benzol
- 2 ) (Lossen)	147° (Smith) 154° (Lossen)	leicht in wechselnden Formen	ziemlich gut in Alkohol und Aether, leicht in Benzol
- 3	75°	sehr schwer	sehr leicht in all den vorgeannten Mitteln

W. Smith, „Einwirkung oxalsaurer Alkalien auf kohlensaure Erden, und kohlensaurer Alkalien auf oxalsaure Erden“. Verfasser beobachtete, dass, wenn eine Lösung von oxalsaurem Ammon mit pulverisirter Kreide zusammengebracht wird, sich ein starker Ammongeruch entwickelt. Er hat in Folge dessen das Verhalten von Natrium-, Barium- und Strontiumsalzen gegeneinander untersucht und gefunden, dass in allen Fällen eine Doppelzersetzung, aber nur eine theilweise, statthat.

Friswell und Greenaway, „Platinoyanthallium“. Dieses Salz wurde vor einigen Jahren von Einem der Verfasser<sup>1)</sup> dargestellt, deren dunkelrothen, grün-metallisch reflectirenden Krystallen die Formel  $\text{Pt}_2 \text{Cy}_4 \cdot \text{Ti}_2 \text{CO}_3$  beilegte. Carstanjen, der vor einiger Zeit dieses Salz studirt hat, gab eine von Friswell's Schilderung abweichende Beschreibung des Ansehens der Krystalle. Die Verfasser haben daher das Salz einer wiederholten Untersuchung unterworfen und kommen zum Schlusse, dass Carstanjen ein ganz verschiedenes Salz in Händen hatte.

E. W. Prevost, „Bariumsiliat-Krystalle“. Pisani fand diese Verbindung in einer Flasche, in der Barythydrat mehrere Jahre lang gestanden hatte. Verfasser stiess unter ähnlichen Bedingungen auf Krystalle, welche die von Pisani beschriebene Form hatten, allein nur 0.78 pCt. Kieselsäure enthielten.

W. H. Perkin, „Anethol“. Im Anschluss an frühere Arbeiten<sup>2)</sup> theilte Verfasser mit, dass beim Erhitzen von Methylparaoxyphenylacrylsäure zwischen 220–240° ein Oel übergeht, das, wenn gereinigt, in der Analyse zur Formel  $\text{C}_9 \text{H}_{10} \text{O} = \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{CHCH}_2$  führende Zahlen giebt. Die Flüssigkeit erstarrt in einer Kältemischung zu einer krystallinischen, nach Kümmel riechenden Masse.

Methylparaoxyphenylcrotonsäure giebt bei ähnlicher Behandlung Anethol, woraus wohl hervorgeht, dass die  $\text{C}_3 \text{H}_5$ -Gruppe im Anethol die Structur  $\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$  hat.

R. W. Atkinson, „Persulfocycansäure“. In der Absicht, die richtige Formel für diese Säure festzustellen, hat Verfasser mehrere Salze derselben dargestellt, darunter zwei neue Silbersalze,  $\text{Ag}_2 \text{C}_2 \text{N}_2 \text{S}_3$  und  $\text{AgHC}_2 \text{N}_2 \text{S}_3$ , gelangte aber zu keinem befriedigenden Resultate. Verfasser macht aufmerksam auf die Aehnlichkeit der von Glutz<sup>3)</sup> vorgeschlagenen Formel mit jener der Parabansäure.

A. Tilden, „Oxydationsprodukte des Aloïns“. Nataloïn giebt mit Kalbichromat und Schwefelsäure nichts weiter als Kohlen- und Essigsäure; Barbaloïn, in ähnlicher Weise oxydirt, liefert nur wenig Essigsäure, es fällt aber ein brauner Körper nieder, der 63.3 pCt. C und 3.2 pCt. H enthält; die aus Socaloïn gewonnene analoge Substanz enthält 63.8 pCt. C und 3.4 pCt. H. Beide können in einem Strome von Kohlensäure sublimirt werden und das Sublimat enthält, nach dem Umkrystallisiren aus Essigäther, 61.6 pCt. C und 3.4 pCt. H, welche Zahlen gut mit der Formel  $\text{C}_{15} \text{H}_{10} \text{O}_6$  übereinstimmen. Verfasser schlägt für den neuen Körper die Benennung „Aloxanthin“ vor.

In der Royal Society lief der erste Theil einer ausführlicheren Abhandlung über „die physikalischen Eigenschaften von Homologen

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 529.

<sup>2)</sup> Ebendas. X, 299.

<sup>3)</sup> Ebendas. III, 343.

und Isomeren“, von F. D. Brown, ein. Verfasser beabsichtigt mehrere Alkohole der  $C_nH_{2n+1}OH$ -Reihe in Bezug auf Expansion, Dampfspannung, spezifische und latente Wärme, Refraktionsindex u. s. w. derart zu untersuchen, wie dies für die Methyl- und Aethylalkohole durch eine Anzahl von Forschern geschehen ist. Der eingegangene erste Theil handelt von der Dichte, Ausdehnung und Dampfspannung der Jodide des Propyls und Isopropyls.

In der Königlichen Gesellschaft zu Edinburg las J. H. Buchanan eine Mittheilung über die im Seewasser gelösten Gase. Verfasser, der die Naturforschere Expedition auf dem Regierungsschiffe „Challenger“ als Chemiker mitgemacht, beschrieb zuerst den zum Sammeln des Wassers dienenden Apparat, sowie die zum Auskochen und subsequenten Auffangen des Sauerstoffs und Stickstoffs und zur Bestimmung der Kohlensäure dienende Vorrichtung im Schiffslaboratorium. Das allgemeine Ergebniss der Untersuchungen war, dass die absolute Menge des im Seewasser gelösten Sauerstoffs und Stickstoffs zwar geringer ist als die, welche im Flusswasser vorgefunden wird, dass aber das Verhältnis der beiden zu einander nahezu dasselbe ist; dass die absolute Menge dieser Gase, sowie diejenige der Kohlensäure, von der Temperatur abhängig ist; dass Wasser aus grösseren Tiefen nicht mehr Gas enthält, als es bei gleicher Temperatur in niederer Tiefe haben würde; dass, kurz gefasst, Wasser in grossen Tiefen all die physikalischen Eigenschaften besitzt, die es an der Oberfläche hat. Nichtsdestoweniger ist der Glaube, dass Tiefwasser oft so mit Gas beladen ist, dass es, an die Oberfläche gebracht, aufbraust, nicht ganz ohne Grund; Tiefwasser ist manchmal nahezu eiskalt und verliert somit sein Gas rasch, wenn es in eine Temperatur von 25—32° C. gebracht wird; die Wände des Glasgefässes, in welchem es einige Zeit offen gestanden, bedecken sich mit Luftbläschen.

Oberflächenwasser enthält 33—35 pCt. Sauerstoff; Wasser aus der Region der Passatwinde hatte die erstere Zahl, während der letztere Procentgehalt sich in Wasser vom Südpolarkreise fand. Grundwasser ist am reichsten an Sauerstoff gleichfalls in der Nähe des Polarkreises; der Gehalt fällt mit dem Vorschreiten gegen Norden. Auf Schlamm von Diatomaceen ruhendes Wasser enthält den meisten Sauerstoff; über rothem Lehm befindliches den wenigsten. Bis zu einer Tiefe von 1800 Fuss nimmt der Sauerstoffgehalt ab; von da ab nimmt er zu. Das Verschwinden des Sauerstoffs muss wohl dem Vorhandensein thierischen Lebens zugeschrieben werden, und daraus folgt, dass solches in genannter Tiefe besonders reich sein muss, eine Folgerung, die in dieser Expedition experimentelle Bestätigung fand.



### 403. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

#### I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

Bd. 188, Heft 1 u. 2.

Untersuchungen aus dem Laboratorium von Professor Fittig:

- I. Stumpf, Martin. Ueber isomere Sulfo- und Oxynaphtoësäuren. S. 1.
  - II. Fittig, Rud. und Buchner, Ernst. Ueber Chlorbromanilin. S. 14.
  - III. Dieselben. Ueber das Verhalten des Parabromanilins bei höherer Temperatur. P. 28.
  - IV. Ihlée, Ernst. Zur Kenntniss der Pyromeconsäure. S. 31.
  - V. Fittig, Rud. Untersuchungen über die ungesättigten Säuren (erste Abhandlung). S. 42.
    - 1) Prehn, A. C. Ueber die aus Citraconsäure und Mesaconsäure entstehende Crotonsäure. S. 42.
    - 2) Paul, Ludwig. Ueber die Metacrylsäure. S. 52.
    - 3) Fittig, Rud. Ueber die Xeronsäure, ein neues Derivat der Citronensäure. S. 59.
    - 4) Fittig, Rud. und Landolt, Al. Beiträge zur Kenntniss der Additionsprodukte aus Ita-, Citra- und Mesaconsäure. S. 71.
    - 5) Dorn, Ludwig. Ueber das Verhalten der Fumar säure und Malein säure gegen rauchende Bromwasserstoffsäure. S. 87.
    - 6) Fittig, Rud. Ueber die Constitution der ungesättigten zweibasischen Säuren. S. 95.
  - Pawlo, D. Ueber die Einwirkung von Säurechloranhydrid auf zinkorganische Verbindungen. S. 104.
- Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald:
- Sachse, Dr. U. Ueber eine Dinitrosulfobenzolsäure. S. 143.
  - Heinzelmann, G. Ueber einige Derivate der Metadisulfobenzolsäure (erste Abhandlung). S. 157.
- Miller, Dr. Wilhelm v., Privatdocent. Ueber die chemischen Verbindungen im flüssigen Storax (erste Abhandlung). S. 184.
- Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium Würzburg:
- XLI. Conrad, Dr. Max, Privatdocent. Ueber Acetsuccinsäureester und dessen Derivate. S. 218.
  - XLII. Derselbe. Ueber eine Synthese der Brenzweinsäure aus Acetessigester. S. 226.
  - XLIII. Rohrbeck, Hermann. Ueber  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Oxybuttersäure und  $\alpha$ -Methylcrotonsäure. S. 229.
  - XLIV. Waldschmidt, Ernst. Ueber  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Oxybuttersäure und Aethylcrotonsäure. S. 240.
- Schorlemmer, Carl. Ueber die normalen Paraffine (zweite Abhandlung). S. 249.

#### II. Journal für praktische Chemie.

No. 11, 12.

- Nencki, M. Ueber die Einwirkung der Monochloressigsäure auf Sulfozylsäure und ihre Salze. S. 1.
- Jäger, J. H. Die Einwirkung der Monochloressigsäure auf Rhodansalze der aromatischen Monoamine. S. 17.
- Kolbe, H. Die Benzoylcarbonsäure. S. 29.
- Hartmann, Dr. Oscar. Ueber Derivate der Paraoxybenzoesäure. S. 35.
- Loew, Dr. Oscar. Ueber die Einwirkung des Cyans auf Albumin. S. 60.
- Meyer, Ernst von. Ueber Osmiumoxysulfide. S. 77.
- Winkler, Clemens. Mineraluntersuchungen. S. 86.
- Nilson, L. F. Ueber ein Oxysulfarsenit von Barium. S. 93.

## III. Dingler's polytechnisches Journal.

Heft 6.

- Siegl, E. Continuirlicher Brennapparat von Gebrüder Siemens & Co. in Charlottenburg. S. 618.  
 Muencke, Rob. Gas- und Gebläselampen mit erwärmter Luft und Doppelaspirator. S. 617.  
 Bohlig, C. Directe Darstellung von Soda und Potasche aus den Chlorverbindungen. S. 621.  
 Hock, M. Mittheilungen über die Fabrikation von Alabaster-, Miletz-, Bein-, Kryolith- und Opalglas. S. 623.  
 Boussegault. Ueber die Nachweisung eines Kupfergehaltes im Roheisen, Stahl und Stabeisen. S. 628.  
 Ebermayer, Ed. Ueber galvanisches Vergolden mittels Blutlaugensalz. S. 631.  
 Philipp, J. Ueber Ultramarin. S. 635.  
 Witz, G. Ueber Vanadanylinschwarz. S. 639.  
 Stamm, L. Verwendung des Nitroalizarins zu Dampffarben. S. 643.

## IV. Comptes rendus.

T. LXXXV, No. 23.

- Wurtz, A. Sur l'alcoolate de chloral. P. 49.  
 Pasteur. Note sur le charbon et la septicémie. P. 61.  
 Kern, Serge. Sur un nouveau métal, le davyum. P. 72.  
 Clermont, Ph. et Guiot, H. Sur l'oxydabilité du sulfure de manganèse. P. 73.  
 Friedel, C. et Crafts, J. Sur une méthode générale nouvelle de synthèse d'hydrocarbures, d'acetones, etc. P. 74.  
 Bourgoïn, E. Action du brome sur l'acide pyrotartrique. P. 77.  
 Frederiq, L. Sur le dosage de l'acide carbonique dans le sérum sanguin. P. 79.  
 Portes. Recherches sur les amandes amères. P. 81.  
 Lunay. Sur la fer nickelé de Sainte-Catherine. P. 84.  
 Ziegler. Sur quelques faits physiologiques, observés sur les Droseras. P. 86.  
 Feltz, V. et Ritter, E. Étude comparée des préparations cuivriques introduites dans l'estomac et dans le sang. P. 87.  
 Séé, G. Traitement du rhumatisme, de la goutte et de divers états nerveux, par l'acide salicylique et ses dérivés. P. 90.  
 Martz, H. Sur la recherche de l'acide salicylique. P. 92.  
 Grellet, Alf. De l'usage externe de l'acide salicylique. P. 93.  
 Pasteur et Joubert. Charbon et septicémie. P. 101.  
 Daubrée. Expériences d'après lesquelles la forme fragmentaire des fers météoriques peut être attribuée à une rupture sous l'action de gaz fortement comprimés, tels que ceux qui proviennent de l'explosion de la dynamite. P. 115.  
 Troost, L. Sur les vapeurs des alcoolates de chloral. P. 144.  
 Lemoine, G. Action de la lumière sur l'acide iodhydrique. P. 144.  
 Schützenberger, P. Sur un nouveau dérivé de l'indigotine. P. 147.  
 Calderon, L. Sur les propriétés de la résorcine; études thermochimiques. P. 149.  
 Houzeau, L. Sur la réforme de quelques procédés d'analyse usités dans les laboratoires des stations agricoles et des observatoires de Météorologie chimique: acidimétrie. P. 152.  
 Richet, Ch. De la nature des acides contenus dans le suc gastrique. P. 155.

## V. Bulletin de la Société chimique de Paris.

T. XXVIII, No. 2.

- Bourgoïn, Edme. et Reboul, E. Recherches sur le propylène normal. P. 51.  
 Clermont, Ph. et Guiot, H. Sur l'oxydation des sulfures métalliques. P. 55.  
 Grosheintz, Henri. Observations sur la préparation du glycol éthylénique par la méthode de MM. Hüfner et Zeller. P. 57.  
 Muller, Paul. De l'emploi de la lie de vin. P. 58.  
 Houdart, E. Dosage de l'extrait sec des vins par la densimétrie. P. 69.

- Prud'homme, Maurice. Matières colorantes nouvelles dérivées de l'antracène. P. 62.
- Prunier. Sur les combinaisons de la quercite avec les acides acétique et butyrique. P. 64.
- Pellet, H. Essais sur l'influence de divers sels dans le dosage du chlore par le nitrate d'argent et le chromate de potasse. P. 68.

## VI. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer.

Jahrgang 1877 (No. 21—24).

- Colladon. Der Gesteinsbohrbetrieb beim Durchhieb des St. Gotthardtunnels.
- Uwao Imai. Kupfergewinnung in Japan.
- Ueber Schwedens Steinkohlenbergbau 1876.
- Phosphorbestimmungen im Eisen und in Eisenerzen von Korschelt, Stöckmann, Holthof, Cairns.
- Küttner. Anemometer von Dickinson.
- Arnoldi's Einrichtung zum Absperrn des Rauchschiebers beim Feuern von Dampfkesseln.
- Canfield. Apparat zum Formatisiren von Mineral- und Gesteinshandstücken. Der Cochemer Tunnel.
- Pneumatische Pochwerke mit directem Dampftriebe.
- Neue Fangvorrichtung von Wilmar.
- Hartmann. Reiseskizzen aus den Vereinigten Staaten von Amerika.
- v. Kerpely. Die Verwendung der Braunkohle in den ungarischen Hüttenwerken.
- Landerer. Mittheilungen aus Griechenland (Myzenische Gegenstände, Lemnische Erde, Eiseninsel Seriphos und Gypsinsel Kassos, Amianth, Mineralogisches, Steinöl).
- Eisenerzmetalle und ihre Bestimmung nach Terrell.
- Münster. Ueber das Hüttenprodukt Stein oder Lech.
- W. Köhler. Die Steinkohlenformation in Nordspanien.
- Schram's Schrämmaschine.
- Schram's Gesteinsbohrmaschine.
- Notizen. Neue Grubenlampe. Sägespäne als Zusatz zu Mörtel. Ausstellung von Heiz- und Ventilationsanlagen in Cassel. Baku's Naphthaquellen. Schneiden des Holzes ohne Säge. Quadalcazarit. Zersägen von Steinen. Grubenseile von Phosphorbronze. v. Tunner, grosse Bessemerofenproduktion auf amerikanischen Hütten. Wasserstandsgläser mit Emailstreifen. Dürre, Ueberzüge auf Gusseisen. Böttger, Salicylsäure als Reagens auf Eisenoxyd. Fels, Aufschliessung des Chromerzes. Untersuchung der Steinkohlen für die deutsche Marine. Outrebridge, die Metallurgie und Probirung edler Münzmetalle. Frazer, die Kupfererze Pennsylvaniens. v. Haindl, Verfälschung von Silberbarren. Lunge, Kupferdarstellung aus arsenhaltigen Kiesabbränden. Wedding, die Bessemeranlage auf der Vulkanhütte zu St. Louis. Gintl, über Manganbronze. Produktion der Bessemerhütte in Chicago. Nickelsilicate. Schlackewolle von Trinietz. Akerman, Nomenclatur des schmelzbaren Eisens. v. Kerpely, Qualität und Beschaffenheit ungarischer Eisensorten. Iron and Steel Institute in London. Phosphorzinn. Electricischer Zünder. Neue Sodalager in den Vereinigten Staaten. Reese's directe Eisen- und Stahlerzeugung. Feuergefährlichkeit des Zinkstaubes. Graphitvorkommen in Pennsylvanien. Soda-Ammoniakverfahren. Grete, massanalytische Bestimmung des Kupfers. Düsenvorrichtung von Doribusch. Uchatius, Erhöhung der Elasticitätsgrenze der Metalle durch dauernde Spannung. Aluminiumdarstellung. Wedding, über das Gleiwitzer Eisenwerk in den Jahren 1850—1876. Löthrohrapparat. v. Tunner, grösste Erzeugung von Stahlschienen per Schicht. Siemens' Rotator. Hohofenbetrieb der Vereinigten Staaten. Voisin's Cupoloofen. Troost und Hautefeuille, Rolle des Mangans in der Metallurgie.
- Besprechungen. Le Chalumeau, Traduction libre du Traité de Bruno Kerl par Jannettaz. Les Minéraux, guide pratique pour leur détermination. 2 Ed. par du Pin et Pisani (Uebersetzung der v. Kobell'schen Löthrohr-

Tabellen). Géologie technologique de David Page, traduit par St. Meunier. Mosler, die Wasserstrassen in den Vereinigten Staaten von Amerika. Inhaltsangaben. Preuss. Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen. Annales des mines. Revue universelle. Kärnthner Zeitschrift. Jern Contorets-Annaler. Zeitschrift des Königl. Preuss. Statistischen Bureau. Tschermak's mineralogische Mittheilungen. Oesterr. Berg- u. Hüttenm. Jahrbuch. Referate. Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen.

(No. 25—28.)

Meteorologische und magnetische Beobachtungen zu Clausthal in den Monaten April und Mai 1877.  
 Münster. Ueber das Hüttenprodukt Stein oder Lech.  
 Dampfkessel-Speiserufer.  
 Wylie's Luftcompressionsmaschine.  
 Hall's Steinbrechmaschine.  
 Köhler. Die Steinkohlenformation in Nordspanien.  
 Spiegeleisen- und Zinkweiss-Bereitung aus Franklinit zu Newark in Pennsylvania.  
 Kupelwieser. Die Eisenindustrie in den Vereinigten Staaten.  
 Hauch. Vorschläge zu Verbesserungen beim Kupferwerk Balan.  
 Egleston. Die Boston- und Colorado-Hüttenwerke.  
 Amerikanisches Hüttenwesen (Kupferhüttenprozess am Obersee, Nickelgewinnung, Eisenhohofenbeschickungen, Vergleichung der deutschen Ansieprobe mit der chilesischen Tiegelprobe, Luppenmühle zu Edgemoore).  
 Raze. Ueber die Anwendung des Systems Bicheroux beim Puddeln.  
 Zinken. Aphorismen über fossile Kohle.  
 Fresenius. Bestimmung des Kupfers und Schwefels in kupferhaltigen Schwefelkiesen, Kiesabbränden und ausgelaugten Abbränden.  
 Notizen. Leeds, Löthrohrprobe für Zink und Löthrohrgeräthe. Cornwall, Indium in amerikanischen Zinkblenden. Lawrence, Cupoloofenformen. Opificius, Gewinnung der Platinmetalle in der deutschen Gold- und Silberscheide-Anstalt in Frankfurt. Altenberger Gesellschaft. Volhard's volumetrische Silberprobe. v. Kerpely, zulässiger Kupfergehalt des Puddel- und Bessemerroheisens. Electricisches Licht. Reiche Nickelgrube in Clinton. Althaus, das Berg- und Hüttenwesen auf der Philadelphia-Ausstellung. v. Tunner, über den Crampton'schen und Price'schen Puddelofen. Walter, die Erzlagerstätten der südlichen Bukowina. Dürre, Blasenbildung in gusseisernen Retorten zur Oelgasfabrikation. Verhalten des gefrorenen und flüssigen Nitroglycerins gegen die Einwirkung der Stosskraft. Patera, Phosphorgehalt verschiedener Brennstoffe. Vogel, über die Nachweisung von Kohlenoxydgas. Riley, Manganbestimmung in Eisenerzen. L. v. Tunner, amerikanische Gebläse. Melsen's Mittel gegen Vergiftung durch Blei- und Quecksilberdämpfe. Polytechn. Schule in Aachen. Brückner's rotirender Röstofen. Dürre, Probirlaboratorium des Polytechnikums in Aachen. Probirtaxen des amerikanischen Ingenieur- und Bergwerks-Laboratoriums in New-York. Wedding, schmiedbarer Guss in Nordamerika. Stöckmann, über die Brennbarkeit der Hohofengase. v. Kerpely, die Textur des Eisens. Hartmann, über Whitwellapparate. Siegener Spiegeleisen. Gefrorenes Nitroglycerin. Parodi, galvanische Zinkprobe. Wolfram, Chrom und Mangan als Zusatz zu Eisen und Stahl.  
 Besprechungen. Post, Zeitschrift für das chemische Grossgewerbe. Hautzinger, der Kupfer- und Silbersegen des Harzes. Akerman's Bericht über die Ausstellung in Philadelphia. Ochsenius, Bildung der Steinsalzlager und ihrer Mutterlaugensalze. Schaltenbrand, der Pulsometer oder die Dampf-Vacuum-Pumpe. Statut für das Jaworznoer Knappschafts-Institut. Mahler, die Sprengarbeit im Dienste der Landwirtschaft. Fauck, Anleitung zum Gebrauche des Erdbohrers.  
 Inhaltsangaben. Engineering and Mining Journal, New-York. Iron. Groth's Zeitschr. f. Krystallographie und Mineralogie. Kärnthner Zeitschrift. Annales des mines. Revue universelle.  
 Referate. Oesterr. Berg- und Hüttenm. Jahrbuch. Bergegeist.

## Berichtigungen.

- Heft 6, Seite 547, Zeile 7 u. 8 v. o. lies: „das aufgelöste Eisen“ statt „die aufgelösten Eisenmassen“.
- 13, - 1299, - 7 v. o. lies: „denn die Grenztemperaturen, der Schmelz- und Siedepunkt“ statt „denn die Grenztemperaturen der Schmelz- und Siedepunkte“.
- - 1299, - 28 v. o. lies: „1.011“ statt „1.11“.
- - 1299, - 4 v. u. lies: „um“ statt „nun“.
- - 1301, - 12 v. u. lies: „das Volumen“ statt „der Druck“.
- - 1301, - 4 v. u. lies: „Volumens“ statt „Druckes“.
- - 1302, - 17 v. u. lies: „und“ statt „im“.

---

Nächste Sitzung: Montag, 15. October 1877.

## Sitzung vom 15. October 1877.

Vorsitzender: Herr C. Liebermann, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung mit folgenden Worten:

„Ehe wir zur wissenschaftlichen Arbeit übergehen, habe ich Ihnen die betübende Mittheilung von dem am 16. September zu St. Leonhards in England erfolgten Tode unseres Mitgliedes, des Prof. Alphonse Oppenheim, zu machen. Mitstifter der Gesellschaft, und in dem ganzen Decennium ihres Bestehens im Sekretariat derselben thätig, ist der Verstorbene allen einheimischen Mitgliedern genauer bekannt geworden, welche häufig Gelegenheit hatten, seinen Eifer für die wissenschaftlichen Zwecke unseres Vereines kennen zu lernen, und von ihm Nutzen zu ziehen. Nur Wenige werden sich unter den einheimischen Mitgliedern finden, denen er nicht mit der, einen Grundzug seines Wesens bildenden Lebenswürdigkeit näher getreten ist. Mit schwerem Herzen war er vor Kurzem von uns geschieden, um dem Rufe nach Münster zu folgen; wohl Keiner von uns ahnte, dass das Lebewohl, welches wir ihm damals zuriefen, ein letztes Lebewohl sein sollte!

„Es kann nicht in meiner Absicht liegen, Ihnen heute das Lebensbild des Dahingeshiedenen zu entrollen; um so weniger als mir bekannt ist, dass ein solches von berufener Seite Ihnen seinerzeit nicht vorenthalten werden wird. Lassen Sie uns durch Erheben von den Sitzen das Andenken des Verstorbenen ehren!“

Der Vorsitzende begrüsst die als Gäste anwesenden Herren:

Dr. Dr. Salkowski, Baumann, Schulz und Arzruni.

Das Protokoll der Sitzung vom 23. Juli wird genehmigt.

Als ausserordentliche Mitglieder werden aufgenommen die Herren:

Henry Bungener, Bonn, Meckenheimer-Str. 142;

Dr. Ernst Sandow, Besitzer d. Hansa-Apotheke, Hamburg.

Arthur Müller, Leipzig, Burg-Str. 1.

Alexander Noeller, Leipzig, Ritter-Str. 10.

Arthur Rössiger, Leipzig, Leibnitz-Str. 18.

Walter Schmidt, Leipzig, Tauchaer-Str. 6<sup>b</sup>.

Heinrich König, Leipzig, Bahnhof-Str. 8<sup>b</sup>.

Ladislau Au, Leipzig, Physik. chem. Laborat.

Theodor Linkmann, Leipzig, Physik. chem. Laborat.

Wladimir Alexeyeff, Berlin, Chem. Univ.-Labor.

Ingebrecht Severin Hagen, Berlin, Chem. Univ.-Laborat.  
 Dr. J. B. Schober, Amberg, Realschule.  
 Fr. Moe, Hottingen bei Zürich, Platten-Str. 19.  
 Carl Bischoff, Assistent,  
 Rudolf Schulz,  
 Friedrich Jourdan,  
 George Harrow,  
 Gustav Lischke,  
 Richard Kiessling, } Würzburg, Chem. Univ.-Laborat.  
 O. Hörmann, Assistent, Berlin, Organ. Laborat. der Ge-  
 werbe-Akademie.  
 Hans Nitzsch, Berlin, Chem. Univ.-Laborat.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Vincenz Kletzinsky, Prof. und Landesgerichtschemiker,  
 Wieden-Wien, Walkergasse 7 (durch Eug. Sell und  
 F. Tiemann);  
 Richard Schöller, p. Adr. Otto Schöller, Düren bei  
 Cöln (durch C. Liebermann und F. Giesel);  
 Francis Sutton, } Norwich, England (durch  
 Orlando Dennis Ray, } Wm. Thorpe und M. J. Salter);  
 Heinrich Caro, Ludwigshafen, Badische Anilin- und Soda-  
 fabrik (durch F. Tiemann und C. Liebermann);  
 Lohmann, Apotheker, Berlin, Thierarzneischule (durch  
 A. Pinner und F. Klein);  
 Arthur Lehmann, Gewerbeschullehrer, Iserlohn (durch  
 C. Liebermann und F. Giesel);  
 Dr. Theodor Koller, Rector der kgl. } (durch Dr. Her-  
 Realschule, Aschaffenburg, } mann Kämmerer  
 Dr. Georg Lippert, Vorstand d. Ultra- } und Friedrich  
 marinfabrik, Schweinfurt-Oberndorf, } Gramp).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

- H. v. Fehling. Neuss Handwörterbuch der Chemie. Bd. II, Liefg. 10. Braun-  
 schweig 1877. (Vom Herausgeber.)  
 H. Ritthausen. Die Eiweisskörper der Pflanzensamen. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)  
 G. Wyss. Beiträge zur Kenntniss des Glyoxalins. Inaug.-Dissert. Zürich 1877.  
 (Vom Verf.)  
 Fréd. Goppelsröder. Sur la réduction du noir d'aniline et sur son changement  
 en colorant rose fluorescent. Mulhouse 1877. (Vom Verf.)  
 Derselbe. Sur l'analyse des vins. Mulhouse 1877. (Vom Verf.)  
 C. Marignac. Sur les Equivalents chimiques et les poids atomiques comme base  
 d'un système de rotation. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)  
 Th. Göring. Ueber die Parabrommetasulfophenylpropionsäure und die Metasulfo-  
 phenylpropionsäure. Inaug.-Dissert. München 1877. (Vom Verf.)  
 P. Bässler. Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumcyanid.  
 Inaug.-Dissert. Leipzig 1877. (Vom Verf.)

- H. Carrington Bolton. Application of Organic acids to the Examination of Minerals. Sep.-Abdr. New-York 1877. (Vom Verf.)
- J. Landauer. Systematischer Gang der Löthrohr-Analyse. Wiesbaden 1877. (Vom Verf.)
- L. Lenz. Die Heizung unserer Wohnungen. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)
- A. Boutlerow. Sur l'isodibutyl ne, l'une des variétés isomériques de l'octyl ne. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)
- J. Settschenow. Ueber die Absorption der Kohlensäure durch Salzlösungen. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)
- W. G. Mixer. On Ethyldenargentamine-Ethyldenammonium-Nitrata. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)
- Olof Hammarsten. Zur Kenntniss des Caseins und der Wirkung des Lab-fermentes. Denkschrift. Upsala 1877. (Vom Verf.)
- C. O. Cech. Die internationale Ausstellung wissenschaftlicher Apparate zu London. Mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Gruppe. Heidelberg 1877. (Vom Verf.)
- Bericht über die Ausstellung wissenschaftlicher Apparate im South Kensington Museum zu London 1876; zugleich vollständiger und beschreibender Katalog der Ausstellung. Im Auftrage des königl. Grossbritannischen Erziehungsrathes zusammengestellt von Dr. Rud. Biedermann. London 1877. (Geschenk der Lords des Committee of the Council on Education.)
- Allgemeine Chemikerzeitung. No. 30—41.
- Polytechnisches Notizblatt. No. 14—19.
- Der Naturforscher. No. 29—41.

#### Im Austausch:

- Justus Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 188, Heft 8.
- Archiv der Pharmacie. Febr.—Sept.
- Berichte über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. B. Bd. VII, Heft 1.
- Centralblatt für Agriculturchemie. Heft VIII (Aug.), IX. (Sept.)
- Chemisches Centralblatt. No. 30—41.
- Deutsche Industriezeitung. No. 30—41.
- Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt zu Wien. April, Mai, Juni.
- Jahresbericht der chemischen Technologie von R. v. Wagner. Jahrgang 1876.
- Jahresbericht des Lesevereins der deutschen Studenten Wiens. Jahrg. 1876/77.
- Journal für praktische Chemie. No. 13, 14, 15.
- Monatsberichte der königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Märzheft.
- Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie. XV. Jahrg. September. Nebst Beilagen: „Der Marktbericht“ und „Der Rathgeber für Feld, Stall und Haus“.
- Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses in Preussen. VII. Heft.
- Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt. No. 10, 11, 12.
- Atti della R. Accademia dei Lincei. Fasc. 7, Guigno.
- Archives des sciences physiques et naturelles, Genève. No. 234—237 (Juin—Sept.)
- Bulletin de l'Académie royale de Belgique. No. 6, 7, 8.
- Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de St. Pétersbourg. No. 4.
- Bulletin de la Société chimique de Paris. No. 3—7.
- Bulletin de la Société industrielle de Rouen. No. 3 (Mai et Juin.)
- Chemical News. No. 922—933.
- Gazzetta chimica italiana. Fasc. VIII e IX.
- Journal of the Chemical Society. July, Aug., Sept.
- Maandblad voor Natuurwetenschappen. 7. Jaarg., No. 7; 8. Jaarg., No. 1.
- Moniteur scientifique, Qu mevilla. Août, Sept., Oct.
- Proceedings of the American Chemical Society. Vol. I, No. 1, 2, 3.
- Revue scientifique. No. 4—15.

#### Durch Kauf:

- Comptes rendus. T. LXXXV, No. 6—14.
- Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 225, H. 1—6.



Der Vorsitzende zeigt an, dass Vorschläge zur Wahl von Vorstandsmitgliedern für 1878 beim Sekretariat eingelaufen seien und den ordentlichen Mitgliedern in statutenmässiger Weise zugehen würden.

Der Schriftführer:  
E. Salkowski.

Der Vorsitzende:  
C. Liebermann.

## Mittheilungen.

### 404. C. Liebermann: Ueber die Formel des Chinhydrons. (Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Wöhler-Laurent'sche Formel des Chinhydrons  $C_{12}H_{10}O_4$  wurde bekanntlich vor einigen Jahren von Wichelhaus in Folge seiner schönen Untersuchung über das Phenochinon und ähnliche Verbindungen in die, fast gleiche procentische Zusammensetzung darbietende,  $C_{18}H_{14}O_6$  umgeändert. Da nun das Chinhydron durch Vermischen wässriger Chinon- und Hydrochinonlösung ohne weitere Nebenprodukte entsteht, so ist es durch die erstere Formel als eine Verbindung von 1 Mol. Chinon und 1 Mol. Hydrochinon ( $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2$ ), durch die zweite als eine solche von 2 Mol. Chinon und 1 Mol. Hydrochinon ( $C_{18}H_{14}O_6 = 2C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2$ ) charakterisirt.

Als ich zur Darstellung des dem gewöhnlichen Chinhydron ganz analogen Thymochinhydrons die gemischten ätherischen Lösungen von Thymochinon und Thymohydrochinon in dem aus Wichelhaus' Chinhydronformel folgendem Verhältniss von 2 Mol. des Chinons auf 1 Mol. des Hydrochinons verdunsten liess, beobachtete ich neben den tief violetten Krystallen des Thymochinhydrons stets zahlreiche gelbe von Thymochinon. Hiernach musste mir die neue Formel des Chinhydrons zweifelhaft, ihre Richtigstellung aber insofern wichtig erscheinen, als die ganze Gruppe der eigentlichen Chinone die Fähigkeit zur Bildung analoger Chinhydrone zu besitzen scheint. Die folgenden Versuche über das gewöhnliche Chinhydron führten zur Bestätigung der älteren Formel  $C_{12}H_{10}O_4$  für diese Verbindung.

Bei der fast gleichen procentischen Zusammensetzung für die beiden Formeln  $C_{12}H_{10}O_4$  und  $C_{18}H_{14}O_6$  hatten nur indirecte Analysen, für welche sich verschiedene Wege darbieten, Aussicht auf Erfolg. Zu einem derselben gelangt man durch folgende Betrachtungen.

Das Chinhydron unterscheidet sich von seinen beiden Generatoren (namentlich vom Hydrochinon, in geringerem Grade vom Chinon) durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser. Wäre das Chinhydron

in Wasser ganz unlöslich, so müsste man beim Vermischen in Wasser gelöster abgewogener Mengen Chinon und Hydrochinon das Gesamtgewicht beider als Chinhydrone für den Fall ausgeschieden erhalten, dass man beide Verbindungen gerade im richtigen Molekularverhältnis gemischt hätte. In allen andern Fällen müsste das Gewicht des ausgeschiedenen Chinhydrone bedeutend hinter dem Gesamtgewicht zurückbleiben, und dann ein entsprechender Ueberschuss an der einen oder andern Verbindung sich in Lösung befinden. Letzterer lässt sich seiner Natur nach sofort erkennen, indem man etwas der vom Chinhydrone abfiltrirten Lösung einmal mit concentrirter Chinon- das andere Mal mit ebensolcher Hydrochinonlösung versetzt, indem hierbei neu entstehendes Chinhydrone im ersten Fall Hydrochinon, im zweiten Chinon anzeigt<sup>1)</sup>.

Ist nun die Formel  $C_{12}H_{10}O_4$  die richtige, so wird die Gesamtausscheidung für den Fall eintreten, dass man 1 Mol. Chinon und 1 Mol. Hydrochinon (fast gleiche Gewichte beider) mischt; dagegen beim Mischen zweier Gewichttheile (2 Mol.) Chinon mit 1 Gewichtstheil (1 Mol.) Hydrochinon nur  $\frac{2}{3}$  des Gesamtgewichts an Chinhydrone ausfallen dürfen, und ein beträchtlicher Theil Chinon in Lösung bleiben müssen.

Für die Formel  $C_{18}H_{14}O_6$  andererseits müsste gerade im letzteren Fall die Gesamtausscheidung eintreten, während für den ersten (des Mischens gleicher Moleküle) nur  $\frac{1}{3}$  des Gesamtgewichts an Chinhydrone und in der Lösung Hydrochinon erhalten werden müsste.

Die vorausgesetzte Unlöslichkeit des Chinhydrone ist nun allerdings keine vollkommene und daher die Gewinnung ganz scharfer Zahlen auf diesem Wege ausgeschlossen; immerhin ist aber die Löslichkeit<sup>2)</sup> gering genug, um die Entscheidung der vorliegenden Frage zu gestatten.

<sup>1)</sup> Zum feinsten Nachweis von in Wasser gelöstem Chinon kann, wie ich jedoch erst nach Beendigung dieser Versuche fand, alkoholische Hydrocörrullignonlösung dienen. Setzt man 1—2 Tropfen dieser farblosen Flüssigkeit zur Chinonlösung, so färbt sich letztere sofort gelbroth und scheidet alabald unter Wiederentfärbung die stahlblauen schillernden Nadeln von Cörrullignon aus. Die Reaction ist so scharf, dass noch  $\frac{1}{100000}$  Chinon oder 5 Mgr. im Liter Wasser mittelst der Cörrullignonnadeln, die bei grosser Verdünnung allmählicher und heller ausfallen, nachweisbar ist. Bei grösserer Verdünnung erhält man die orange Färbung ohne Cörrullignonausscheidung noch sehr scharf bis  $\frac{1}{100000}$  und noch sichtbar bis ein Millionstel Chinon oder 1 Mgr. p. Lit. Die Reaction ist leicht verständlich, sie beruht auf dem Uebergang von Chinon in Hydrochinon einer- von Hydrocörrullignon in Cörrullignon andererseits. Nicht alle Chinone reduciren sich gleich leicht, und daher giebt z. B. Thymochinon die Reaction nicht oder ungenügend.

Das Hydrocörrullignon kann in ähnlicher Weise zum feinen Nachweis vieler Oxydationsmittel benutzt werden.

<sup>2)</sup> Ob man von der „Löslichkeit“ oder „Lösung“ des Chinhydrone in Wasser sprechen darf oder solche Lösung als die dissociirte Verbindung, d. h. Chinon neben Hydrochinon enthaltend betrachten muss, wage ich noch nicht zu entscheiden. Für

Die Versuche wurden immer in der Art angestellt, dass zuvor feingepulvertes, lufttrocken abgewogenes Hydrochinon einer- und Chinon andererseits für sich im Kölbchen in der eben zur Lösung erforderlichen Menge 60° warmen Wassers schnell gelöst und unter Nachspülen des einen Kölbchens mit möglichst wenig heissem Wasser gemischt wurden. Nach 12—18 stündigem Stehen wurde filtrirt, das oberflächlich abgewaschene Chinhydrone lufttrocken gewogen, und das Filtrat in der angegebenen Weise auf einen Gehalt an Hydrochinon oder Chinon geprüft. Die in den einzelnen Versuchen verwendeten Flüssigkeitsmengen wurden, um den durch die Löslichkeit des Chinhydrone hervorgerufenen Fehler möglichst gleichmässig zu erhalten, nicht allzu verschieden genommen.

Die folgende Tabelle giebt die erhaltenen Resultate wieder.

die heisse Lösung von Chinhydrone in Benzol scheint mir die Annahme einer Dissociation nothwendig. Erhitzt man nämlich reines Chinhydrone mit Benzol im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade, so entsteht eine Lösung von der gelben Farbe des Chinons und beim Erkalten krystallisirt vor dem Ausfallen des Chinhydrone ein Theil des schweren löslichen Hydrochinons in farblosen Nadeln aus, die sich in der erkalteten Flüssigkeit allmählig vollkommen in Chinhydrone zurückverwandeln.

I Versuch No.	II Mol.-Verhältnis der angewandten Substanz	III Gewicht Substanz	IV Vol. d. Filtrats — Ueberschuss an	V gefunden Chinhydrone	VI berechnet Chinhydrone nach der Formel $C_{12}H_{10}O_4$	VII $C_{18}H_{14}O_6$
1	Chinon . . . . . 1 Hydrochinon . . . . . 1	1.000 Gr. 1.000 - Sa. 2.000 Gr.	45 Cc. — keiner	1.741 Gr.	1.982 Gr.	1.510 Gr.
2	Chinon . . . . . c. 1 Hydrochinon c. 1	1.020 Gr. 1.103 - Sa. 2.123 Gr.	45 Cc. — wenig Hydrochinon	1.827 Gr.	2.059 Gr.	1.539 Gr.
3	Chinon . . . . . 1 Hydrochinon . . . . . 1	0.995 Gr. 0.997 - Sa. 1.992 Gr.	42 Cc. — keiner	1.651 Gr.	1.975 Gr.	1.511 Gr.
4	Chinon . . . . . 2 Hydrochinon . . . . . 1	1.956 Gr. 0.978 - Sa. 2.934 Gr.	— Chinon	1.869 Gr.	1.937 Gr.	2.895 Gr.
5	Chinon . . . . . 2 Hydrochinon . . . . . 1	1.000 Gr. 0.500 - Sa. 1.500 Gr.	40 Cc. — Chinon	0.866 Gr.	0.991 Gr.	1.482 Gr.
6	Chinon . . . . . 2 Hydrochinon . . . . . 1	0.900 Gr. 0.450 - Sa. 1.350 Gr.	37 Cc. — Chinon	0.842 Gr.	0.892 Gr.	1.334 Gr.
7	Chinon . . . . . 1 Hydrochinon . . . . . 2	0.750 Gr. 1.500 - Sa. 2.250 Gr.	33 Cc. — Hydrochinon	1.334 Gr.	1.515 Gr.	1.147 Gr.

Die Tabelle lehrt nun, dass, wie es die Formel  $C_{12}H_{10}O_4$  fordert, nur in den Versuchen 1—3 bei Anwesenheit gleicher Moleküle eine fast vollständige Ausscheidung des Gesamtgewichts von Chinon und Hydrochinon als Chinhydrone stattfindet; der an dieser Summe fehlende aus einem Vergleich der Spalten V und VI ersichtliche kleine Rest ist wohl unbedenklich auf die auch aus directen Bestimmungen erschlossene Löslichkeit des Chinhydrone und in der Natur derartiger Versuche liegende Verluste zu setzen. Für die Formel  $C_{18}H_{14}O_6$

müsste in diesen Fällen, wie ein Vergleich der Spalten V und VII zeigt, eine weit geringere Ausscheidung von Chinhydrin als die thatsächlich festgestellte stattgefunden haben, und gleichzeitig in Lösung grössere Mengen Hydrochinon nachweisbar gewesen sein, was, ausser in geringem Grade in Versuch 2, wo auch schon für das Molekularverhältniss 1:1 überschüssiges Hydrochinon vorhanden, nicht der Fall war.

Ebenso zeigen die Versuche 4–6, in welchen 2 Mol. Chinon auf 1 Mol. Hydrochinon genommen sind, die Unrichtigkeit der Formel  $C_{12}H_{10}O_4$ . Nach dieser müsste hier fast die Gesamtmenge, nicht wie die Versuche ergaben, weniger als  $\frac{1}{2}$  derselben an Chinhydrin gefunden werden. Diese grosse Differenz lässt sich nicht mehr auf die Löslichkeit des Chinhydrins schieben. Auch findet man in Lösung viel freies Chinon, wodurch die Ursache der geringen Chinhydrinausbeute genügend klar wird. Dies sind aber gerade die Verhältnisse und sehr annähernd die Zahlen, welche die Formel  $C_{12}H_{10}O_4$  erfordert.

Versuch 7 ist nur angestellt um zu zeigen, dass auch ein Ueberschuss von Hydrochinon auf die Zusammensetzung des Chinhydrins ohne Einfluss bleibt.

Demnach entscheiden alle Versuche zu Gunsten der Formel  $C_{12}H_{10}O_4$  des Chinhydrins. Offenbar sind auch die andern Chinhydrine in ähnlicher Weise aus gleichen Molekülen des Chinons und Hydrochinons zusammengesetzt. Wenigstens liess eine Mischung gleicher Gewichte Thymochinon und Thymohydrochinon neben Thymochinhydrin kein Thymochinon mehr im Verdunstungsrückstand erkennen.

Berlin, Organ. Labor. d. Gewerbeakademie.

#### 405. C. Liebermann und H. Plath: Ueber Pseudopurpurin.

Wir haben einige Versuche angestellt, um uns zu vergewissern, ob das Pseudopurpurin wirklich die ihm neuerdings von Rosenstiehl zugewiesene Constitution einer Purpurincarbonsäure  $C_{14}H_4(OH)_2 \cdot O_2 \cdot CO_2H$  besitzt und sind zu einer Bestätigung dieser Ansicht gelangt.

Es hat sich zunächst gezeigt, dass die dieser Formel entgegenstehende Schwierigkeit<sup>1)</sup>, welche in dem von verschiedenen Forschern bisher immer über 1 pCt. zu hoch gefundenen Kohlenstoffgehalt der Substanz lag, sich beseitigen lässt, wenn man das Rohpseudopurpurin zuerst mehrmals mit Chloroform auszieht, und dann den Rest aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt. So wurde eine, in kleinen rothen,

<sup>1)</sup> Siehe auch H. Plath. Diese Berichte 1877, S. 614.

bei 218—220° schmelzenden, Blättchen krystallisierte Substanz erhalten, deren Analyse in zwei verschiedenen Darstellungen ergab:

	Berechnet für $C_{14}H_8O_7$		
C	60.44	59.82 pCt.	60.00 pCt.
H	3.04	2.89	2.66

Wir sind der Ansicht, dass die Abweichung der früheren Analysen der Anwesenheit von Purpurin zuzuschreiben ist, welches sich schon durch jedes höhersiedende Lösungsmittel in grösserer oder geringerer Menge aus dem Pseudopurpurin bildet.

Entscheidend für die neue Formel ist der von Rosenstiehl und kurz darauf unabhängig auch von Plath angegebene Zerfall des Pseudopurpurins in Purpurin und Kohlensäure, für welchen Rosenstiehl die Gleichung  $C_{14}H_8O_7 = C_{14}H_8O_5 + CO_2$  angiebt. Wir haben diese, seitdem auch von Rosenstiehl quantitativ geprüfte Umsetzung nochmals kontrolliren zu sollen geglaubt, und sind dabei, wie sich aus dem Folgenden ergibt, zu genau denselben Resultaten wie Rosenstiehl gelangt.

Gewogene Mengen reinen Purpurins wurden in einem U-Rohr, durch welches ein trockener und Kohlensäure-freier Luftstrom strich, im Oelbade 3 Stunden lang auf 180—195° erhitzt, und die entwickelten Gase durch ein gewogenes Chlorcalciumrohr und eben solchen Kaliapparat geleitet. Das Chlorcalciumrohr zeigte nicht die mindeste Zunahme, der Kaliapparat hatte 13.91 pCt. der angewandten Substanz an Kohlensäure aufgenommen, während die Substanz einen Gewichtsverlust von 14.06 pCt. (bei einem zweiten Versuch im Luftbade von 14.54 pCt.) erlitten hatte. Nach der obigen Gleichung berechnet sich ein Verlust an Kohlensäure von 14.66 pCt. Der Rückstand zeigte alle Eigenschaften und den Schmelzpunkt des Purpurins 251—253°; ohne Weiteres analysirt, ergab er die Zahlen für Purpurin:

	Gefunden.	Berechnet.
O	65.87	65.62 pCt.
H	3.44	3.12

Die Reaction ist daher als eine vollkommen glatte zu betrachten.

Zu den bereits bekannten leichten Uebergängen des Pseudopurpurins in Purpurin mögen noch die folgenden Erwähnung finden:

Kocht man Pseudopurpurin kurze Zeit mit Kalilauge, so geht es vollständig in Purpurin über, das man durch Fällen mit Säure und Krystallisiren aus verdünntem Alkohol in den charakteristischen krystallwasserhaltigen Nadeln  $C_{14}H_8O_5 \cdot H_2O$  sogleich rein erhält. Dies giebt ein Mittel, aus dem rohen (Kopp'schen) viel Pseudopurpurin enthaltenden Purpurin in der einfachsten Weise grosse Mengen reinen Purpurins darzustellen.

Versetzt man in kochendem Wasser suspendirtes Pseudopurpurin oder Kopp'sches Purpurin mit Brom, so erhält man unter starker

Kohlensäureentwicklung sofort Monobrompurpurin (gef. 23.79 pCt. Br ber. 23.88 pCt.), welches in hübschen rothen bei 275° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Auch diese, aus Pseudopurpurin nach der Gleichung:  $C_{15}H_8O_7 + Br_2 = C_{14}H_7BrO_6 + CO_2 + HBr$  sich bildende Verbindung lässt sich so leicht in grosser Menge gewinnen.

Berlin, Organ. Laborat. d. Gewerbeakademie.

**406. J. H. van't Hoff: Ueber den Zusammenhang zwischen optischer Activität und Constitution.**

(Eingegangen am 6. August; verl. in d. Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Nachstehender Mittheilung, die als Fortsetzung derjenigen über Styrol<sup>1)</sup> und Bernsteinsäure<sup>2)</sup> betrachtet werden soll, möchte ich Folgendes vorschicken. Eine Theorie, der bis jetzt keine Thatsache entgegensteht, lässt sich zur weiteren Beurtheilung nur experimentell prüfen. Wenn nun jemand, sei er auch ein um die Chemie verdienter Mann wie Kolbe, meint, dass ein Chemiker sich mit Theorien nicht plagen soll, weil er noch unbekannt und an einer Thierarzneischule angestellt ist; wenn er es nicht für unwürdig hält, die Vertreter einer neuen (event. irrigen) Ansicht zu begrüßen, wie die Helden des Homer ihre Gegner vor dem Kampfe, so behaupte ich, dass ein derartiges Benehmen glücklicherweise nicht als Zeichen der Zeit, sondern als Beitrag zur Erkenntniss eines Einzelnen gedeutet werden soll.

Wo durch die nachgewiesene Inactivität des Styrols (l. c.) und des Trimethyläthylstibinjodids<sup>3)</sup> der Satz, dass sämtliche der Constitution nach bekannte active Körper ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, allgemeine Gültigkeit erhielt, handelt es sich jetzt um eine zweite Folge der anderweitig entwickelten Ansichten über Atomlagerung im Raum: die Activität verschwindet in denjenigen Derivaten activer Körper, bei deren Entstehen das, was ich die Asymmetrie der Kohlenstoffatome genannt habe, aufhört.

Es handelt sich um eine Lücke, deren Ausfüllung Interesse gewährt bei Prüfung einer bestimmten Ansicht über den Zusammenhang zwischen Activität und Constitution, und deren Existenz wohl der bisherigen Abwesenheit einer derartigen Ansicht zugezählt werden muss.

Nicht jede Reaction, wobei active Körper die Asymmetrie ihrer Kohlenstoffatome einbüßen, ist zur Prüfung des obigen Satzes von

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1339.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 215.

<sup>3)</sup> Le Bel. Bull. de la Soc. chim. XXVII, 444.

gleicher Wichtigkeit; scharf getrennt stellen sich in dieser Hinsicht folgende einander gegenüber:

- 1) Diejenigen, welche in hoher Temperatur stattfinden.
- 2) Diejenigen, welche bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen.
- 3) Diejenigen, welche von Organismen herbeigeführt werden.

Diese Eintheilung findet ihren Grund darin, dass sämtliche active Körper bei steigender Hitze ihre Activität bleibend einbüßen, somit die Inactivität der unter diesen Umständen gebildeten Derivate nicht unbedingt dem Verschwinden der Asymmetrie zugezählt werden muss; die von Organismen herbeigeführten Vorgänge haben, wie folgendes erhellen wird, einen geradezu entgegengesetzten Charakter.

Die um das asymmetrische Kohlenstoffatom gelagerten Gruppen können in zwei einander vollkommen ähnlichen Gleichgewichtslagen geordnet sein. In der nämlichen Weise, wie (durch Wärme veranlasste) grössere Atomschwingung im Allgemeinen Zersetzung bewirkt, führt dieselbe bei activen Körpern zur gegenseitigen Umwandlung der oben bezeichneten Gleichgewichtslagen; die dadurch bedingte Reaction erreicht, da der Vorgang in beiden Richtungen mit der nämlichen Geschwindigkeit (Folge der Aehnlichkeit beider Gleichgewichtslagen) vorrückt, eine Grenze, wenn gerade die eine Hälfte der Moleküle ihre Atome in der einen, die andern in der zweiten Lage enthält, und somit eine inactive Mischung gleicher Theile von zwei entgegengesetzt activen Körpern entstanden ist. Nachstehende Formeln geben für diesen Vorgang einen bestimmten Ausdruck:

Man habe anfangs eine gewisse Zahl (1) rechts-activer Moleküle beisammen; sind davon durch oben angeführte Ursache etwa  $Y$  in linksactive Isomere umgewandelt, so findet eine Bildung und Umwandlung dieser links-activen Moleküle statt, die sich resp. durch:

$$\frac{d \cdot y_1}{d \cdot t} = c (1 - Y) \text{ und } \frac{d \cdot y_2}{d \cdot t} = c Y$$

ausdrücken lässt, wodurch die Gesamtreaction eine Grenze erreicht für den Fall:

$$\frac{d \cdot y}{d \cdot t} = \frac{d \cdot y_1}{d \cdot t} - \frac{d \cdot y_2}{d \cdot t} = 0, \text{ somit } Y = \frac{1}{2}$$

Eine Reaction, die in hoher Temperatur vor sich geht, hat also für meinen Zweck keinen Werth; denjenigen Vorgängen im Gegentheil, welche von Organismen herbeigeführt werden, lege ich die höchste Wichtigkeit bei, weil dabei sogar die einmal in obiger Weise anscheinend eingebüßte Activität wieder zu Tage gefördert wird: Pasteur erhielt die Linkweinsäure mit Hilfe von Pilzen und Gährung aus Traubensäure<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Comptes rendus. XLVI, 616; LI, 298.



Der Mittheilung der gewonnenen Thatsachen stelle ich die sich in der Literatur vorfindenden Ergebnisse voran:

1) Die aus Linksäpfelsäure erhaltene Malein- und Fumarsäure sind inactiv<sup>1)</sup>.

2) Das aus linksäpfelsaurem Ammon erhaltene Fumarimid ist inactiv<sup>2)</sup>.

3) Der aus activem Amylalkohol dargestellte Amylwasserstoff, das Amylen und Methylamyl sind inactiv<sup>3)</sup>.

4) Die aus Rechtswein- und -äpfelsäure erhaltene Bernsteinsäure ist inactiv<sup>4)</sup>.

5) Schliesslich reiht sich hier die Inactivität des Aethylalkohols aus activer Glucose an.

Folgendes lässt sich jetzt hinzufügen:

6) Die Oxalsäure, durch Oxydation des gewöhnlichen Zuckers oder der Rechtsweinsäure mittelst Salpetersäure erhalten, gab in einer Lösung von  $3\frac{1}{2}$  Gram auf  $23\frac{1}{2}$  Gram Wasser bei einer Länge von 220 Mm. im Wild'schen Apparat keine bestimmbare Drehung.

7) Das aus Kohlehydraten mittelst Schwefelsäure erhaltene Furfurol ergab auf einer Länge von 100 Mm. keine bestimmbare Drehung.

8) Die nach Piria durch Gährung aus Asparagin entstandene Bernsteinsäure ergab in einer Lösung von  $2\frac{1}{2}$  Gr. auf  $24\frac{1}{2}$  Gr. Wasser bei einer Länge von 220 Mm. keine bestimmbare Drehung.

9) Die nach Perkin und Duppa mittelst Perchlorphosphor und nachherige Zersetzung des Chlorids aus Rechtsweinsäure gebildete Chlormaleinsäure ergab in einer Lösung von  $3\frac{1}{2}$  Gr. auf 24 Gr. Wasser bei einer Länge von 220 Mm. keine bestimmbare Drehung.

Schliesslich möchte ich bemerken, dass jetzt der Zusammenhang zwischen Activität und Constitution in der Weinsäuregruppe in sehr verschiedenen Richtungen experimentell geprüft worden ist. Schematisch fasse ich in folgender Weise die gewonnenen Beobachtungen zusammen:

Die beiden activen Weinsäuren behalten ihre Activität bei in den beiden abgeleiteten Salzreihen, Estern und Estersäuren, im Amid und in der Amidsäure (Biot, Pasteur). Die Rechtsweinsäure büsst auch die Activität nicht ein bei Ueberführung in Aepfelsäure (Bremer), wohl aber bei Umwandlung in Bernsteinsäure (Bremer, van't Hoff), in Chlormaleinsäure und in Oxalsäure (van't Hoff).

<sup>1)</sup> Pasteur, Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXXI, 67.

<sup>2)</sup> Pasteur, Ann. de Chim. et de Phys. [8] XXXIV, 52.

<sup>3)</sup> Le Bel. Bull. Soc. Chim. XXII, 342; XXV, 545.

<sup>4)</sup> Bremer, van't Hoff l. c.

Das Asparagin behält die Activität bei in seinen Salzen, auch in der abgeleiteten Asparaginsäure und Aepfelsäure, büsst dieselbe jedoch ein bei Umwandlung in Malein- und Fumarsäure (Pasteur), sowie bei der in Bernsteinsäure (van't Hoff).

Utrecht, Thierarznei-Schule, 3. August.

#### 407. Otto Fischer: Ueber Condensationsprodukte tertiärer aromatischer Basen.

(Mittheilung aus dem chem. Institut d. Akad. d. Wissensch. in München.)  
(Eingegangen am 11. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

##### I. Phtalëin des Monobromdimethylanilins.

In meiner letzten Notiz über das Phtalëin des Dimethylanilins wurde bereits erwähnt, dass es mir nicht gelang, durch Bromiren daraus ein geeignetes Produkt zu erhalten. Wegen des Interesses, welches gerade die Bromderivate der Phtalëine seit Entdeckung des Eosins beanspruchen, habe ich diesen Gegenstand wieder aufgenommen und ist es mir auch auf einem anderen Wege gelungen, zu gut charakterisirten Bromderivaten auch für die Phtalëine tertiärer Basen zu gelangen.

Anstatt das Phtalëin des Dimethylanilins zu bromiren, bin ich vom bromirten Dimethylanilin ausgegangen, woraus ich vermittelst Phtalsäurechlorid einen blauen Farbstoff erhielt, den man nach Analyse und Eigenschaften als das Phtalëin des Monobromdimethylanilins ansprechen muss.

Das Metamonobromdimethylanilin wurde in jüngster Zeit von Ad. Weber (diese Ber. X, 763) dargestellt und lässt sich nach der dort beschriebenen Methode leicht in beliebigen Quantitäten erhalten. Erhitzt man nun Phtalsäurechlorid mit Monobromdimethylanilin, so geht die anfangs braune Masse alsbald durch Gelbgrün in Blaugrün zuletzt in Blauviolett über. Man kocht mit Wasser aus, löst die blauviolette Masse in Alkohol und fällt das salzsaure Salz mit Aether. Der mit Aether ausgewaschene Niederschlag wird dann aus Alkohol oder Chloroform umkrystallisirt. Aus letzterem Lösungsmittel erhält man körnige Krystalle, während die alkoholische Lösung das Salz in federförmig vereinigten, stahlblauen Nadelchen auskrystallisiren lässt. Die Analyse bestätigte die erwartete Formel  $C_{24}H_{22}Br_2N_2O_2, HCl$ .

	Berechnet.	Gefunden.
C	50.8 pCt.	50.4 pCt.
H	4.06 -	4.3 -
N	4.0 -	5.1 -

Der Farbstoff ist leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Chloroform, sowie Eisessig, schwer in Wasser. In conc. Säuren löst er sich mit

rothgelber Farbe. Aus der Lösung in conc. Salzsäure scheidet Wasser einen schmutzig grünen Niederschlag ab, der die Zusammensetzung  $C_{24}H_{22}N_2O_2Br_2 + 2HCl$  besitzt. Die alkoholische Lösung des salzs. Salzes ist blauviolett, die in Holzgeist etwas mehr roth, dagegen die Lösung in Chloroform fast rein blau.

Die aus dem salzs. Salz abgetrennte Basis ist schwach blauviolett gefärbt, sie löst sich leicht in Aether und Alkohol. Versetzt man ihre ätherische Lösung mit Pikrinsäure, so erhält man das Pikrat in Form eines grünen Niederschlags.

Platinsalz. Wird alkohol.  $PtCl_4$  zu der alkoholischen Lösung des salzs. Salzes zugegeben, so scheidet sich das Platinsalz als in frischem Zustande tief indigoblaues krystallinisches Pulver aus, während das Salz im trockenen Zustande mehr hellblau erscheint. Das Platinsalz ist zusammengesetzt nach der Formel

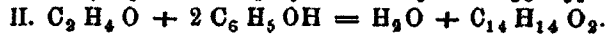
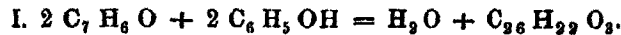
$$2 C_{24}H_{22}N_2Br_2O_2 HCl + PtCl_4.$$

	Berechnet.	Gefunden.
Pt	13.4 pCt.	13.5 pCt.

## II. Bittermandelöl und Dimethylanilin.

Durch die grosse Reactionsfähigkeit, welche das Dimethylanilin Säurechloriden und aromatischen Säuren gegenüber zeigt, sowie durch die Aehnlichkeit zwischen den entstehenden Produkten mit den Condensationsprodukten, welche die Phenole zu bilden im Stande sind, veranlasst, habe ich auch das Verhalten tertiärer Basen zu Aldehyden in den Kreis der Untersuchung gezogen und bis jetzt mit Benzaldehyd und Furfurol gutkrystallisirende Körper erhalten.

Bittermandelöl verhält sich bekanntlich Phenolen gegenüber anders als die Aldehyde der Fettreihe. So hat Baeyer (Berichte V, 25 u. 280) für die Condensationsprodukte aus Benzaldehyd und Phenolen das Gesetz aufgestellt, dass stets 2 Mol. Benzaldehyd sich mit 2 Mol. Phenol unter Austritt von 1 Mol.  $H_2O$  vereinigen, während bekanntlich bei den Aldehyden der Fettreihe stets auf 1 Mol. Aldehyd 2 Mol. Phenol kommen. Man hat folgende Schemata:



Bittermandelöl reagirt nun mit tertiären Basen der II. Gleichung entsprechend in folgender Weise:



wobei also sauerstofffreie Basen entstehen.

Fügt man zu einem Gemisch von etwa 20—30 Gr. Benzaldehyd und dem drei- bis vierfachen an Dimethylanilin, nach und nach festes Chlorzink, so färbt sich die Masse alsbald etwas grün unter starker Erwärmung, falls letztere zu stark wird, kühlt man mit Wasser. Der

Ueberschuss an Dimethylanilin dient als Verdünnungsmittel, da Chlorzink den Benzaldehyd allein unter Rothfärbung etwas angreift.

Nachdem so viel Chlorzink eingetragen, dass ein dicker Brei entsteht, lässt man etwa eine Stunde stehen, giebt darauf das etwa gleiche Volumen Wasser zu und kocht noch einige Zeit am Rückflusskühler. Die mit Natronlauge versetzte, stark mit Wasser verdünnte Masse wird hierauf mit Aether behandelt, welcher das gebildete Produkt, sowie die unangegriffenen Materialien aufnimmt. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende, dickölige Masse wird zur Entfernung des Benzaldehydes und Methylanilins mit Wasserdämpfen behandelt und der Rückstand aus nicht zu wenig Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Man erhält in dieser Weise die neugebildete Basis in schön weissen, rundlichen Krystallen, die unter der Loupe als aus lauter kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln bestehend erscheinen. Der Schmelzpunkt liegt bei 92—93°. Die Ausbeute ist etwa der Hälfte des angewandten Benzaldehydes entsprechend.

Die Basis löst sich leicht in Aether, ziemlich leicht in Alkohol und bleibt im trockenen Zustande in geschlossenen Gefässen aufbewahrt rein weiss, während sie sich an der Luft etwas blaugrün färbt.

Die Analyse bestätigte die Formel  $C_{23}H_{26}N_2$ .

	Gefunden.	Berechnet.
C	83.34 pCt.	83.64 pCt.
H	8.2 -	7.88 -
N	8.7 -	8.48 -
	<u>100.24 pCt.</u>	<u>100.00 pCt.</u>

**Pikrat.** Versetzt man die ätherische Lösung der Basis mit Pikrinsäure so entsteht ein gelber Niederschlag, den man am besten aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so das Pikrat in schönen, gelben Nadelchen, deren alkoholische Lösung gelbgrün gefärbt ist. Es besitzt die Zusammensetzung  $C_{23}H_{26}N_2 + 2C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

	Gefunden.		Berechnet.
C	53.01	53.1 pCt.	53.3 pCt.
H	4.4	4.3 -	4.06 -

**Platinsalz.** Es entsteht, wenn man die ätherische oder alkoholische Lösung der Basis in eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Platinchlorid einträgt, als weisser Niederschlag, der sich an der Luft alsbald etwas schmutzig grün färbt.

	Gefunden.	Ber. für $C_{23}H_{26}N_2, 2HCl + PtCl_4$ .
Pt	26.3 pCt.	26.5 pCt.

Die übrigen Salze der Basis, namentlich das salz-, schwefel- und salpetersaure zeigen die Eigenschaft, sich besonders in alkoholischer Lösung rasch zu schön blaugrünen Farbstoffen zu oxydiren, offenbar von complicirter Zusammensetzung.

## III. Furfurol und Dimethylanilin.

Behandelt man in derselben Weise, wie oben beim Benzaldehyd angegeben, Furfurol und Dimethylanilin mit Chlorzink, so erhält man eine aus Alkohol schön krystallisirende, gewöhnlich etwas gefärbte Verbindung von basischen Eigenschaften, die jedoch durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin rein weiss wird. Ihr Schmelzpunkt liegt bei etwa 70°. Ihre Salze haben im Gegensatz zu den oben beschriebenen aus Bittermandelöl das Bestreben, sich zu rothen Farbstoffen zu oxydiren. Der Schluss des Semesters hinderte mich bisher an einem genaueren Studium. Doch scheint der Analyse des Platinsalzes gemäss die Reaction wie beim Benzaldehyd in folgender Weise stattzufinden:  $C_5H_4O_2 + 2 C_6H_5N(CH_3)_2 = H_2O + C_{21}H_{24}N_2O$ . Näheres Studium vorbehalten.

## 408. Aug. Horstmann: Ueber die relative Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Wasserstoff und Kohlenoxyd.

(Eingegangen im Septbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Im Verlauf der Untersuchungen, die Bunsen im 6. Abschnitt seiner „gasometrischen Methoden“ zusammengestellt, hat derselbe auch ein Problem der chemischen Verwandtschaft behandelt. Er untersuchte, wie sich in einem Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd eine zur vollständigen Verbrennung unzureichende Menge Sauerstoff unter die beiden brennbaren Gase vertheilt; welches derselben also die grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff zeigt. Wohl mit Recht nahm Bunsen an<sup>1)</sup>, dass bei Gasen die Bedingungen zur Untersuchung solcher Fragen besonders günstig seien, und er wurde in der That zu einem eigenthümlichen Gesetze geführt, welches mit den gebräuchlichen Ansichten nicht übereinstimmte. Aus seinen Versuchen glaubte derselbe den Schluss ziehen zu dürfen, dass sich, dem Volum nach, das Verhältniss der beiden Verbrennungsprodukte ( $H_2O : CO_2$ ) stets durch kleine ganze Zahlen ausdrücken lasse, und dass folglich mit stetig zunehmendem Wasserstoffgehalt der ursprünglichen Mischung jenes Verhältniss sich sprungweise ändere.

Zur Begründung eines so wichtigen Gesetzes war jedoch offenbar die Zahl der Beobachtungen zu klein; und obgleich Bunsen noch mehrfach andere Erscheinungen zur Stütze seiner Folgerungen heranzog, scheinen diese doch von vornherein Zweifeln begegnet zu sein, denn sie wurden in der Literatur nur sehr wenig beachtet. Direct hat sich Niemand mehr mit der Frage befasst, bis 1874 eine Arbeit

<sup>1)</sup> Vgl. Ann. Chem. Pharm. 55, 187.

von E. v. Meyer erschien <sup>1)</sup>: „Ueber die unvollkommene Verbrennung von Gasgemischen u. s. w.“, in welcher der Verfasser behauptet, das Bunsen'sche Gesetz durchaus bestätigt gefunden zu haben. Dagegen konnte ich durch eine eingehende Discussion der betreffenden Versuchsergebnisse jener Arbeit zeigen, dass sich zwar die gefundenen Werthe des Verhältnisses der Verbrennungsprodukte meist innerhalb der Fehlergrenzen auf ganzzahlige Ausdrücke abrunden lassen, dass aber die nächsten ganzen Zahlen nicht immer klein sind, und dass häufig zwei oder mehr rationale Verhältnisse von den Beobachtungen nicht weiter entfernt sind, als um die wahrscheinlichen Versuchsfehler. Da nun jene Arbeit keine zusammenhängende Reihe von Versuchen enthält, welche die Constanz des fraglichen Verhältnisses über eine gewisse Beobachtungsstrecke, oder den Sprung desselben von einem rationalen Werthe desselben auf den andern deutlich erkennen liesse, so bestärkt dieselbe eher die Zweifel gegen das Bunsen'sche Gesetz, als dass sie dieses selbst bestätigt. <sup>2)</sup>

Bei dieser Unsicherheit habe ich es für nützlich und interessant gehalten, das Problem wieder aufzunehmen und ich erlaube mir im Folgenden mitzuthellen, was ich aus den Untersuchungen bis heute glaube schliessen zu können. Ausführlicheres über meine Beobachtungen findet man in den Verh. des Heidelb. naturf. med. Vereins N. S., Bd. I, Heft 3 und Bd. II, Heft 1.

1) Wenn man, nach der Methode von Bunsen, Kohlenoxyd mit wachsenden Mengen von Knallgas mischt und verpufft, so entstehen Wasserdampf und Kohlensäure in stetig zunehmendem Verhältniss. Während der Wasserstoff im Verhältniss zum Kohlenoxyd von 0.25 : 1 bis 2.33 : 1 etwa zunimmt, oder mit anderen Worten (da der vorhandene Sauerstoff gerade zur Verbrennung des Wasserstoffs allein hinreichen würde), während 20 bis 70 pCt. etwa von der Gesamtmenge der beiden brennbaren Gase verbrannt ist, wächst das Verhältniss der Verbrennungsprodukte ( $H_2O : CO_2$ ) etwa von 0.8 : 1 bis 4.5 : 1. Dabei ist aber von einer sprunghaften Aenderung oder von einer Bevorzugung rationaler Werthe nichts zu bemerken.

2) Wenn man nach der von E. v. Meyer befolgten Methode ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff mit wachsenden Mengen von Sauerstoff mischt und verpufft, so entstehen

<sup>1)</sup> Journ. f. pr. Chem. [2] 10, 278.

<sup>2)</sup> E. v. Meyer ist später noch zweimal auf den Gegenstand zurückgekommen. Er will (Journ. f. pr. Chem. [2] 13, 125) das Bunsen'sche Gesetz auch bei der langsamen Verbrennung bei Gegenwart von Platin bestätigt gefunden haben. Gegen diese Schlussfolgerung gelten aber dieselben Bemerkungen in erhöhtem Maasse, da die Fehler nach der Natur der Versuche grösser sein müssen. Später (a. a. O. 14, 125) bemerkt derselbe, dass er zur Prüfung meiner Bedenken Versuche begonnen habe. Das Resultat derselben ist noch nicht veröffentlicht.

ebenfalls Wasserdampf und Kohlensäure in stetig veränderlichem Verhältniss, ohne erkennbare Bevorzugung rationaler Werthe.

Die Vertheilung des Sauerstoffs unter die beiden brennbaren Gase wird daher nicht durch die von Bunsen vermuthete Gesetzmässigkeit beherrscht<sup>1)</sup>, und da die anderen zur Stütze dieses Gesetzes herangezogenen Beispiele alle viel weniger beweiskräftig sind, so muss dasselbe fallen gelassen werden.

3) Die nach beiden Methoden angestellten Beobachtungsreihen controliren und bestätigen sich gegenseitig. Denn ein Versuch nach v. Meyer's Methode, bei welchem der hinzugeführte Sauerstoff eben zur Verbrennung des vorhandenen Wasserstoffs allein ausreichen würde, gehört auch der Versuchsreihe mit Kohlenoxyd und Knallgas an. In der That nähern sich die nach beiden Methoden gefundenen Werthe stets, wenn jene Bedingung annähernd erfüllt ist.

4) Meine bisher erwähnten Versuche sind mit trockenen Gasen in trockenen Eudiometern angestellt. Ist vor der Verbrennung schon Wasserdampf vorhanden, so verbrennt weniger Wasserstoff und mehr Kohlenoxyd als in demselben Gemisch trockener Gase. Das Verhältniss der Verbrennungsprodukte ( $H_2O : CO_2$ ) findet sich im feuchten Eudiometer, abgesehen von weniger gut übereinstimmenden Resultaten, stets vermindert, und zwar um so mehr, je grösser die relative Menge des vorhandenen Wasserdampfes ist.

Einige vorläufige Versuche, die fortgesetzt werden sollen, haben mir gezeigt, dass auch das andere Verbrennungsprodukt, die Kohlensäure, einen analogen Einfluss ausübt. Bei Gegenwart von Kohlensäure verbrennt mehr Wasserstoff und weniger Kohlenoxyd.

5) Die Versuche E. v. Meyer's sind, was ich durch gütige Privatmittheilung weiss, sämmtlich mit feuchten Gasen angestellt. Sie geben dem entsprechend, soweit ich vergleichen konnte, kleinere Werthe des Verhältnisses der Verbrennungsprodukte, als ich sie mit trockenen Gasen fand.

Bunsen's Versuche nähern sich den meinigen theils für feuchte, theils für trockene Gase. Der Schein einer sprungweisen Aenderung ist daher wahrscheinlich zufällig dadurch zu Stande gekommen, dass in Folge verschiedener Versuchstemperaturen der Wasserdampfgehalt verschieden gross war. Vielleicht sind auch einige der Versuche mit trockenen Gasen angestellt. Hr. Bunsen besitzt leider nicht mehr die Notizen, die darüber Auskunft geben könnten.

<sup>1)</sup> Vgl. Gasometrische Methoden II. Auflage, Braunschweig 1877, S. 349.

6) Bei den Versuchen mit Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemengen ändert sich das Verhältniss der Verbrennungsprodukte in eigenthümlicher Weise. Mit steigender Sauerstoffmenge nimmt dasselbe anfangs zu, erreicht ein Maximum, wenn etwa 30 bis 35 pCt. der brennbaren Gase verbrannt sind, und sinkt dann gleichmässig auf den Grenzwert herab, den es erreichen muss, wenn alles verbrannt ist, d. d. auf das Verhältniss des Wasserstoffs zum Kohlenoxyd vor der Verbrennung. Ein solches Verhalten ist schon in den Versuchen 1a, 1b, 1c, 2a, 2b v. Meyer's, die sich auf Gemische von nahezu gleichem Volumen der brennbaren Gase beziehen, angedeutet, und ich fand dasselbe bei meinen sämtlichen 7 Versuchsreihen wieder, bei welchen das Verhältniss des Wasserstoffs zum Kohlenoxyd von 3:1 bis 1:3 etwa wechselte. Als z. B. die angewandte Mischung der brennbaren Gase 54.6 pCt. Wasserstoff enthielt, ergab sich das Verhältniss der Verbrennungsprodukte ( $H_2O : CO_2$ ) nacheinander gleich 3.83, 4.09, 4.18, 3.96, 2.80, 2.09, wenn resp. 21.7, 29.1, 34.9, 41.7, 53.3, 66.2 pCt. der brennbaren Gase verbrannt waren.

7) Das Gesetz, nach welchem die Vertheilung des Sauerstoffs unter die brennbaren Gase erfolgt, lässt sich wie folgt ausdrücken: Das Verhältniss des entstehenden Wasserdampfes zur entstehenden Kohlensäure ist gleich dem Verhältniss des unverbrannten Wasserstoffs zum unverbrannten Kohlenoxyd multiplicirt mit einem Affinitätscoefficienten, welcher von dem Verhältniss der brennbaren Gase unabhängig ist, welcher sich aber mit der relativen Menge des hinzugefügten Sauerstoffs ändert. Nachdem der Zusammenhang zwischen dem Affinitätscoefficienten und der Sauerstoffmenge für ein bestimmtes Gemisch der brennbaren Gase empirisch festgestellt ist, lässt sich nach obigem Gesetz für jede andere Mischung die Vertheilung einer beliebigen Sauerstoffmenge angenähert vorhersagen.

8) Der Affinitätscoefficient variirt nach meinen Versuchen zwischen 4.0 und 6.4 etwa, wenn zwischen 20 und 70 pCt. der brennbaren Gase verbrannt sind, mit einem Maximum bei 30—40 pCt. Mit anderen Worten, das Verhältniss des Wasserdampfes zur Kohlensäure ergab sich 4.0 bis 6.4mal so gross als das Verhältniss des Wasserstoffs zum Kohlenoxyd in dem unverbrannten Rückstand. Es verbrennt also stets relativ mehr Wasserstoff als Kohlenoxyd; die Verwandtschaft des Sauerstoffs ist grösser zum Wasserstoff als zum Kohlenoxyd.

Es möge daran erinnert sein, dass nach Bunsen im Wasserstoffknallgas die Entzündung sich (ca. 30 mal) schneller fortpflanzt als im Kohlenoxydknallgas, ein Unterschied im gleichen Sinne wie bei dem untersuchten Vorgang. Dagegen ist die entwickelte Wärme grösser



bei der Verbrennung des Kohlenoxyds als bei der des Wasserstoffs (zu Wasserdampf).

9) Die Veränderlichkeit des Affinitätscoefficienten ist dadurch bedingt, dass mit der relativen Sauerstoffmenge die physikalischen Umstände sich ändern, unter welchen sich die Reaction vollzieht. Bei gleicher Sauerstoffmenge bleibt daher der Affinitätscoefficient constant, nicht nur wenn man das Verhältniss des Wasserstoffs zum Kohlenoxyd abändert, sondern auch wenn man den nicht verbrennenden Antheil der brennbaren Gase ganz oder theilweise durch ein indifferentes Gas mit ähnlichen physikalischen Eigenschaften, wie z. B. Stickstoff, ersetzt, obgleich in beiden Fällen das Verhältniss der unverbrannten Gase und der Verbrennungsprodukte, dem aufgestellten Gesetze gemäss sich ändert.

10) Zu den physikalischen Umständen, welche den Affinitätscoefficienten beeinflussen, gehört in erster Linie die Verbrennungstemperatur und diejenigen mit der Sauerstoffmenge zusammenhängenden Eigenschaften, welche auf die Temperaturverhältnisse während der Reaction einwirken können. Leider sind in dieser Beziehung die angestellten Versuche so complicirt, dass eine theoretische Untersuchung noch grosse Schwierigkeiten bietet.

Heidelberg, im August 1877.

409. F. Fittica: Ueber einen der vierten Nitrobenzoësäure (127°) entsprechenden Nitrobenzaldehyd.

(Eingegangen am 28. Septbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Auf Seite 489 dieser Berichte habe ich einen Versuch erwähnt, die Einwirkung von Salpetersäureäther auf Benzaldehyd betreffend. Wie dort mitgetheilt, erhielt ich durch Hinzutröpfeln von Salpetersäureäther zu einem Gemisch von Benzaldehyd und concentrirter Schwefelsäure ein unreines Oel, aus dem eine von Benzaldehyd befreite, dunkle Masse gewonnen werden konnte, welche bei der Oxydation eine bei 135° schmelzende Säure gab. Diese letztere habe ich auf dieselbe Weise später wiedergewonnen und sie als Nitrobenzoësäure<sup>1)</sup> erkannt. Es gelang mir indess nicht, dadurch einen entsprechenden Nitrobenzaldehyd im reinen Zustande zu gewinnen, mochte ich auch die Temperatur der Einwirkung beliebig verändern.

Nach folgender Methode ist es mir jedoch geglückt, einen reinen Nitro-

benzaldehyd  $\left( \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \nearrow \text{NO}_2 \\ \searrow \text{COH} \end{array} \right)$ , welcher durch Chromsäure oxydirt,

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 484.

die vierte Nitrobenzoesäure vom Schmelzpunkte  $127^{\circ}$  giebt, darzustellen. Statt nämlich den Benzaldehyd mit der Schwefelsäure zu mischen und zu dieser Mischung das Aethylnitrat zu bringen, mischt man zu dem Zwecke letzteres mit dem Benzaldehyd und lässt dieses Gemisch vorsichtig in reine, concentrirte, nicht rauchende Schwefelsäure tröpfeln. Eine geeignete Temperatur einzuhalten ist dabei von grösster Wichtigkeit. Es gelingt unter keinen von mir erprobten Umständen, ein reines Präparat zu erhalten, wenn man nicht mit Hilfe der richtigen Reactionstemperatur einen Ueberschuss von Benzaldehyd in dem Endprodukt vermeidet. Versucht man es nämlich, den Ueberschuss des Benzaldehyds daraus durch Destillation mit Wasserdampf zu entfernen, so erhält man eine theerartige Masse, welche sich so gut wie nicht mehr reinigen lässt. Man verfährt daher so, dass man anfangs durch stetiges Eintröpfeln die Temperatur der Masse bis auf  $30^{\circ}$  erhöht, darauf unter fortwährendem Zutropfen derart kühlt, dass die letztere eine gleichmässig von  $30$  bis  $35^{\circ}$  schwankende Wärme anzeigt. — Die in Anwendung kommenden Verhältnisse sind: gleiche Gewichttheile Benzaldehyd und Aethylnitrat sowie etwa das Vierfache des Volums an concentrirter Schwefelsäure.

Nach der Einwirkung stellt man das Gemisch so lange hin, unter häufigem Schütteln und Vermeidung einer freiwilligen Temperaturerhöhung desselben über  $40^{\circ}$ , bis eine in wenig Wasser gegossene Probe keinen Benzaldehydgeruch mehr zeigt. Man giesst sodann das Ganze in Wasser, wäscht das untersinkende Oel successive mit Wasser, einer Lösung von kohlensaurem Natrium und wiederum Wasser und lässt die nun halb erstarrte Masse einige Tage hindurch stehen. Dadurch wird die ganze Menge eines krystallbildenden Körpers von einem hellbraunen Oele geschieden, welches letztere sich durch Abpressen zwischen Glasplatten in Papier gewinnen lässt. Der krystallinische Körper besteht aus gewöhnlichem Nitrobenzaldehyd<sup>1)</sup>, das Oel dagegen aus dem neuen Körper. Nach dem Trocknen ist es völlig rein, wie folgende Analysen bekunden:

I. 0.2384 Substanz geben  $0.4862 \text{ CO}_2 = 55.62 \text{ pCt. C}$  und  $0.0728 \text{ H}_2\text{O} = 3.39 \text{ pCt. H}$ .

II. 0.2822 Substanz gaben  $22.6 \text{ Cc. N (b = 754 \text{ Mm.; w = 13.5 \text{ Mm.; t = } 15^{\circ}) = 9.29 \text{ pCt. N}$ .

(Berechnung für die Formel  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{COH} \end{matrix}$  : C = 55.63 pCt.,

H = 3.31 pCt. N = 9.27 pCt.

Dieser Nitrobenzaldehyd besitzt einen sehr schwach an Benzaldehyd erinnernden Geruch und zeigt die gewöhnlichen Eigen-

<sup>1)</sup> Jahresberichte der Chemie etc. f. 1851, 519; Lippmann und Hawliczek, diese Berichte IX, 1463.

schaften der Aldehyde. In der Wärme löst er sich in einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsauren Natrium langsam auf; er scheidet sich jedoch beim Verdampfen derselben wieder aus, so dass eine krystallinische Verbindung des Natriumsalzes mit dem letzteren nicht erhalten werden konnte. Alkoholisch-ammonikalische Silberlösung wird von ihm reducirt; an der Luft oxydirt er sich langsam. Auch lässt er sich unter 50 Mm. Druck, wenn auch nicht ganz ohne Zersetzung destilliren. Die so gewonnene Flüssigkeit ist anfangs hellgelblich, dunkelt indess sehr rasch, selbst in gut verschlossenen Gefässen, und wird sodann zum braunen Oel. Diese Erscheinung des Nachdunkeln zeigt dagegen der nicht destillirte Aldehyd nicht. Die Analyse des destillirten bei dem angegebenen Druck zwischen 193 und 196° siedenden Körpers ergab:

0.2092 Substanz lieferten 0.4256 CO<sub>2</sub> = 55.48 pCt. C und  
0.0666 H<sub>2</sub>O = 3.53 pCt. H.

Mittelst Oxydation durch Chromsäure in Eisessig geht dieser Nitrobenzaldehyd in eine Säure über, welche sich durch Analyse, ihr Verhalten gegen heisses Wasser (sie schmilzt darunter zu einem Oel, ehe sie sich darin löst), sowie ihren Schmelzpunkt (127°) als die vierte Nitrobenzoëssäure erwies. Nach zweimaligem Umkrystallisiren des Rohprodukts aus Wasser erhält man sie völlig rein, der folgenden Analyse gemäss:

0.1504 Substanz gaben 0.2786 CO<sub>2</sub> = 50.51 pCt. C und 0.041 H<sub>2</sub>O  
= 3.03 pCt. H.

(Berechnung für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>COOH : C = 50.3 pCt. und H = 2.99 pCt.)

Uebrigens habe ich aus einem etwas dunkler gefärbten, flüssigen Nitroaldehyd manchmal eine Nitrobenzoëssäure bekommen, welche den Schmelzpunkt 124° besass, sich indess der Löslichkeit nach<sup>1)</sup> wie die vierte Nitrobenzoëssäure verhielt und der Analyse zufolge völlig rein war.

0.2076 Substanz gaben 0.3818 CO<sub>2</sub> = 50.15 pCt. C und 0.063 H<sub>2</sub>O  
= 3.37 pCt. H.

Den gleichen Schmelzpunkt (124°) zeigte auch eine aus dem destillirten Nitrobenzaldehyd gewonnene Säure.

Obige Untersuchungen bestätigen die Existenz einer vierten Nitrobenzoëssäure. Damit dürften sich denn auch wohl diejenigen beruhigen, welche wie Leo Liebermann<sup>2)</sup> mich mit meinen eigenen

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 482.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1036.

Waffen schlagen möchten und dazu eine nicht glücklich gewählte Zusammenstellung der von mir und Anderen längst bekannt gemachten Thatsachen<sup>1)</sup> bringen.

**410. Julius Thomsen: Der Wassergehalt des chlorwasserstoffsauren Goldchlorids.**

(Eingegangen am 6 Octbr.; vorlesen in der Sitzung von Herrn E. Salkowski.)

Die Zusammensetzung des chlorwasserstoffsauren Goldchlorids scheint mir von R. Weber (Poggendorffs Annalen 131, 445) quantitativ bestimmt zu sein. Die Untersuchung führte zur Formel  $\text{AuCl}_4\text{H} + 3\text{H}_2\text{O}$ , und die Analyse wurde in der Art durchgeführt, dass der Körper in einer Glasröhre geglüht wurde, indem die flüchtigen Produkte von einer Ammoniaklösung aufgenommen wurden, in welcher die Chlormenge als Chlor Silber bestimmt wurde. Das Resultat der Analyse war 49.49 pCt. Gold und 35.37 pCt. Chlor, während nach der oben angegebenen Formel 49.98 pCt. Gold und 36.04 pCt. Chlor zugegen sein sollte.

Als ich vor mehreren Jahren ein völlig trockenes Präparat untersuchte, fand ich den Wassergehalt bedeutend grösser, nämlich 3.85 Moleküle, und ich habe jetzt, behufs der Bestimmung der thermischen Constanten dieses Körpers, die Untersuchung nach einer mehr exacten Methode durchgeführt, um den Wassergehalt genau festzustellen.

Die Darstellung des chlorwasserstoffsauren Goldchlorids war folgende. Reines Gold wurde in Salpetersalzsäure gelöst, mit einem Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade eingedampft, bis eine Probe der Lösung auf einer Glasplatte erstarrt. Alsdann wurde die Lösung in einer durch frisch gebrannten Kalk getrockneten Atmosphäre der Krystallisation überlassen. Die Krystallisation verläuft sehr schnell, es bilden sich grosse, tafelförmige Krystalle, und bald erstarrt die Flüssigkeit fast vollständig. Die erstarrte Masse wurde zerdrückt und im Trockenkasten über Kalk getrocknet, indem sie öfters zerrieben wurde, bis sie zuletzt ein feines trockenes Pulver von hellgelber Farbe bildete.

Die analytische Arbeit wurde folgendermassen ausgeführt. Nachdem das chlorwasserstoffsaurer Goldchlorid völlig trocken war, wurde es in einem gewogenen Platintiegel in den Trockenkasten gebracht und alsdann gewogen. Das Gewicht des zu untersuchenden Körpers war jedesmal bedeutend; es betrug z. B. in einem Versuche 39.43 Gr. Der Körper wurde alsdann in 600 Gr. destillirtem Wasser gelöst und von der Lösung der neunte Theil zur Analyse verwendet, d. h. 4.381 Gr. trockenes Chlorid. Die Lösung wurde mit schwefliger Säure

<sup>1)</sup> Vergleiche z. B. diese Berichte VIII, 252, 398, 526, 536, 636.

gefüllt; nach Absatz des Goldes wurde sie filtrirt, das Gold gewogen, und der Ueberschuss der Lösung an schwefliger Säure mit übermangansaurem Natrium oxydirt, bis dieses nicht ferner entfärbt wurde. Nach Zusatz von Salpetersäure und Wasser wurde alsdann die Chlorwasserstoffsäure mit Silbernitrat niedergeschlagen, und das gebildete Chlorsilber gewogen. Das Resultat der Analyse dreier verschiedener Präparate war folgendes:

	I.	II.	III.	
Goldchlorid	4.381	4.040	4.169	Gr.
Chlorsilber	6.071	5.602	5.815	-

Man berechnet hieraus folgende procentische Zusammensetzung:

		I.	II.	III.	
Au	196.7	47.80	47.68	47.21	48.05
Cl <sub>4</sub>	141.8	34.46	34.27	34.29	34.45
H	1.0	0.24			
4H <sub>2</sub> O	72.0	17.50			



Da ein Wassergehalt von 3 Molekülen 49.98 pCt. Gold und 36.04 pCt. Chlor geben würde, ist es zweifellos, dass



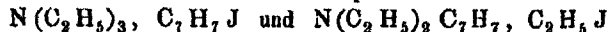
die Formel des chlorwasserstoffsäuren Goldchlorids ist.

Kopenhagen, Univ.-Laborat., September 1877.

#### 411. A. Ladenburg: Zur Frage nach der Valenz des Stickstoffs.

(Eingegangen am 10. Octbr.; verl. in d. Sitzung von Hrn. Sulkowski.)

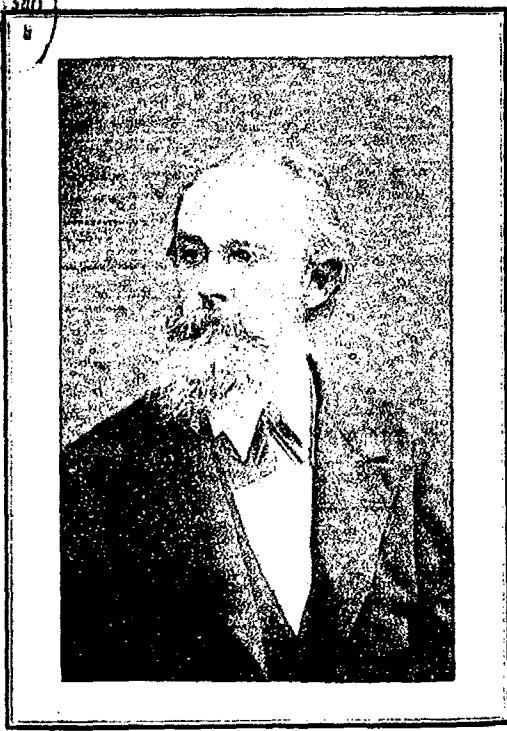
Die Existenz zweier isomerer Körper mit den Formeln



habe ich durch das verschiedene Verhalten derselben bei der Destillation mit verdünnter HJ begründet. Während die erstgenannte Verbindung sich bei dieser Reaction in die Componenten Triäthylamin und Jodbenzyl spaltet, zeigt das Isomere keinerlei Zersetzung.

Die Richtigkeit dieser Thatsachen ist von V. Meyer bezweifelt worden. Er behauptet, es trete in keinem Fall eine Zersetzung mit HJ ein. Allerdings muss er jetzt zugeben, dass bei der Destillation von Lösungen des Triäthylbenzylammoniumjodürs mit HJ Jodbenzyl entsteht, er schreibt dies aber einer Verunreinigung zu und indem er meine Gegenbeweise ignorirt, sucht er seine Behauptung durch einen Versuch zu stützen, bei welchem die mit HJ während einiger Zeit destillirte Lösung, welche dabei jodbenzylhaltige Destillate lieferte, nachher mit Natronlauge übersättigt und destillirt kein Triäthylamin erzeugen soll. Doch widerspricht er sich hier selbst, indem er es einige Zeilen weiter dahingestellt sein lässt, ob er auch neben Ammoniak,

1875  
H



HEINRICH HLASIWETZ

geb. 7. April 1825.

gest. 8. October 1875.

wie zu vermuthen, eine organische Aminbase erhalten habe, <sup>1)</sup> (Vergl. S. 1293.) Wenn dem Versuch überhaupt ein Werth beigelegt werden könnte, was ich nicht glaube, so müsste er noch eher zu meinem Gunsten gedeutet werden. Da dabei wahrscheinlich kleine Mengen einer organischen Aminbase erhalten worden waren, so durfte derselbe keinesfalls als Beweis für das Nichtentstehen einer dieser Basen herangezogen werden.

Dass übrigens bei der Destillation mit H J sowohl Jodbenzyl wie Triäthylamin entstehen, lässt sich sehr leicht beweisen. Ich werde hier einen Versuch beschreiben, bei dem diese beiden Spaltungsprodukte isolirt und vollständig charakterisirt wurden, bei dem ausserdem nachgewiesen wurde, dass dabei, entgegen den Angaben von V. Meyer, keine Spur irgend eines Harzes auftritt. Wenn solches wirklich von V. Meyer beobachtet wurde, <sup>2)</sup> so kann der Grund dafür nur in der Unreinheit seiner Jodwasserstoffsäure oder dergleichen vermuthet werden.

Der Inhalt zweier Röhren, die mit je 10 Gr. Triäthylamin und der entsprechenden Menge Benzylchlorid (beide in vollständig reinem Zustande) beschickt und dann einige Stunden auf 120° erhitzt worden waren, wurde in Wasser gelöst, von dem zurückgebliebenen Oel (das etwa 7 Gr. betrug) getrennt, mehrfach mit Aether geschüttelt und von diesem durch Erwärmen auf dem Wasserbade befreit. Die dann bleibende wasserhelle, farb- und geruchlose Lösung wurde mit Silberoxyd entchlort. Da die filtrirte Flüssigkeit, wie ich schon früher angegeben habe, Triäthylamin enthält, so wurde sie im Exsiccator über Schwefelsäure so lange stehen gelassen, bis eine Probe bei der Destillation ein durchaus neutrales Destillat lieferte.

Diese Lösung <sup>3)</sup> wurde dann mit farbloser Jodwasserstoffsäure von 1.4 spec. Gewicht schwach übersättigt und der Destillation unter-

<sup>1)</sup> Widersprüche finden sich auch an anderen Stellen: Auf S. 971 erklärt V. Meyer seinerseits die Discussion für geschlossen, nimmt sie aber S. 1291 wieder auf, indem er auf seine frühere Erklärung verweist.

<sup>2)</sup> Wahrscheinlich war dieses Harz geschmolzenes und dann zu einem Kuchen erstarrtes Perjodid.

<sup>3)</sup> Es beliebt V. Meyer diese Lösung eine „rohe Lösung“ zu nennen, wobei er wieder vollständig ignorirt, dass das aus dieser Lösung von mir gewonnene Platindoppelanz bei der Analyse durchaus stimmende Zahlen lieferte. Er behauptet dagegen in diesen Lösungen mannigfaltige Verunreinigungen nachweisen zu können. Nämlich:

1) Einen Körper, der die Braunfärbung derselben beim Stehen bewirke. Nun ist aber der braune Körper nichts anders als etwas Silberoxyd, wie ich bestimmt nachweisen konnte. Dieses bleibt zunächst in der Flüssigkeit gelöst (wahrscheinlich weil sie etwas Triäthylamin enthält) und scheidet sich beim Stehen aus.

2) Ein Chlorid, das nicht durch Silberoxyd wohl aber durch salpetersaures Silber sein Chlor abgeben soll. Diese Annahme beruht auf der Beobachtung, dass die Flüssigkeit selbst nach Behandlung mit einem Ueberschuss von Silberoxyd, durch salpetersaures Silber und Salpetersäure eine sehr geringe Trübung zeigt. Es

worfen, ganz genau in der Weise und mit allen Vorsichtsmaassregeln wie ich früher angegeben habe (vergl. S. 564). Auch wurden dabei wieder genau dieselben Beobachtungen gemacht: Anfangs wurden nur schwach riechende Destillate erhalten, später aber war der Geruch derselben geradezu unerträglich stechend, und es ging mit der Jodwasserstoffsäure continuirlich ein Oel in allerdings kleinen Mengen über. Die Destillation wurde stundenlang fortgesetzt unter zeitweiliger Erneuerung der Jodwasserstoffsäure. Bei jeder Unterbrechung ward das Destillationsgefäss verschlossen, um die Einwirkung der Luft auf die Jodwasserstoffsäure zu verhindern. Manchmal fanden sich bei Wiederaufnahme des Versuchs Krystalle von Perjodid in dem Kolben, von denen stets durch Filtriren über Glaswolle getrennt wurde, so dass die zu destillirende Flüssigkeit stets ganz klar, keine Spur eines Oels oder Harzes enthielt, meist aber gelblich gefärbt war. Dass auch bei dem Perjodid keine Spur Harz vorhanden war, den Angaben von V. Meyer entgegen, davon habe ich mich durch Umkrystallisiren des ganzen bei der Operation erhaltenen Perjodids aus Alkohol überzeugt. Dabei blieb nichts zurück, und aus der Lösung wurden die schönen Krystalle des Perjodids gewonnen.

Nach Beendigung der Destillation mit H J ward der Rückstand stark mit Wasser verdünnt, wobei er ganz klar blieb, und nur eine Spur von flockigem Perjodid abschied. Die Flüssigkeit wurde dann mit reiner Kalilauge übersättigt, wobei sofort deutlich der Geruch nach Aminen auftrat, und der Destillation unterworfen.

#### Nachweis des Jodbenzyls.

Die bei der Destillation mit H J gewonnenen Destillate enthielten, wie schon oben bemerkt, kleine Mengen eines Oels. Dieses erstarrte bei 0° theilweise zu langen weissen seidenglänzenden Nadeln. Die Flüssigkeit war anfangs farblos, färbte sich aber beim Stehen deutlich roth. Sie wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mehrfach mit Wasser geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und

rührt dies einfach daher, dass das Chlor des Triäthylammoniumchlorids durch  $Ag_2O$  nicht ganz vollständig entfernt wird, sondern dass minimale Spuren davon zurück bleiben, wie ich dies in ganz derselben Weise auch bei andern Chloriden z. B. beim K Cl beobachtet habe.

8) Einen Körper, der durch Schütteln mit Thierkohle entzogen wurde. Die so behandelte Lösung giebt nach V. Meyer durch Destillation mit H J wenigstens zunächst kein Jodbenzyl. Sollte diese Angabe richtig sein, woran zu zweifeln ich vorläufig keine Ursache habe, so würde daraus nur folgen, dass der sich durch H J zersetzende Körper, d. h. dass das Triäthylbenzylammoniumjodür durch Thierkohle bis zu einem gewissen Grade aufgenommen wird. Eine Substanz deshalb als Verunreinigung zu bezeichnen scheint mir durchaus unberechtigt. Eine solche Auffassung erinnert mich lebhaft an die bekannte charakteristische Antwort eines Schullehrers auf die Frage eines Knaben nach dem Namen einer Pflanze: Geh, wirf's weg, es ist ein Unkraut!



dann der Aether im Wasserbade entfernt. Es hinterblieben etwa 1.5 Gr. eines dunkelrothen Oels von furchtbarem Geruch. Der leichten Zersetzlichkeit des Jodbenzyls wegen habe ich vorgezogen, dasselbe statt durch Reinigung und Analyse, durch Ueberführung in krystallinische, wohl bekannte Verbindungen zu charakterisiren und zwar wurden zwei Versuche gemacht. Bei dem ersten, zu dem etwa  $\frac{1}{2}$  der ganzen Menge verbraucht wurde, ward durch Oxydation eine Ueberführung in Benzoësäure beabsichtigt. Da aber dieser Versuch kein ganz entscheidendes Resultat lieferte, (es wurde nämlich nur eine sehr kleine Menge von Benzoësäure gewonnen, die nach Destillation im Wasserdampfstrom und Sublimation den Schmelzpunkt 115.5—117 zeigte, vielleicht eine Spur Jodbenzoësäure enthielt) so wurde der Rest durch Verwandlung in das schon oft erwähnte Triäthylbenzylammoniumperjodid als Benzyljodid scharf nachgewiesen. Zu diesem Zweck wurde ein Ueberschuss von Triäthylamin zugesetzt, wobei Erwärmung und Abscheidung von Krystallen eintrat. Dann wurde die Masse im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 60° erwärmt, in Wasser gelöst und die filtrirte von Triäthylamin befreite Flüssigkeit mit alkoholischem Jod versetzt, wo sich sofort ein Oel abschied, das aus Alkohol zweimal umkrystallisirt die charakteristischen Krystalle des Perjodids lieferte.<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt derselben ward zu 88° gefunden, genau wie bei andern mehrfach aus Alkohol krystallisirten Präparaten des Triäthylbenzylammoniumperjodids. (Früher war 87° angegeben worden.) Beim Erhitzen für sich gaben sie den beissenden Geruch des Jodbenzyls, so dass an ihrer Natur kein Zweifel bleiben kann.

#### Nachweis des Triäthylamins.

Als nach der Destillation mit HJ der Rückstand mit Kali übersättigt und erhitzt wurde, ging noch bevor die wässrige Flüssigkeit zum Sieden kam, eine stark nach Aminem riechende Flüssigkeit über, die später als auch Wasser destillirte, sich zunächst als ein Oel abschied und erst nachdem mehr Wasser übergegangen war, sich wieder klar löste. (Vollständig identisch mit dem Verhalten von Triäthylamin.) Das Destillat wurde in einer tubulirten Vorlage aufgefangen, die mit einem Kugelapparat, welcher verdünnte Salzsäure enthielt, verbunden war. Während dasselbe anfangs stark alkalisch reagirte, hörte die Reaction bald auf, so dass nur wenig Flüssigkeit abdestillirt zu werden brauchte. Das ganze Destillat wurde mit Salz-

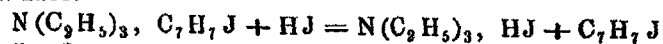
<sup>1)</sup> Ich will nicht versäumen zu bemerken, dass dieses Perjodid aus Aceton in grossen, scharf ausgebildeten Krystallen von hervorragender Schönheit, im Aussehen an Augit erinnernd, gewonnen wird. Ich werde die Resultate der Messung dieser Krystalle, ebenso wie eine Reihe anderer Beobachtungen, welche sich auf diese Körpergruppe beziehen, später in einer ausführlichen Mittheilung angeben.

säure übersättigt, stark eingedampft und dann mit Platinchlorid versetzt. Es entstand keinerlei Trübung und es war also den Angaben von Meyer entgegen, kein Ammoniak oder höchstens unwägbarbare Spuren desselben zugegen. Beim Stehen schied die Flüssigkeit compacte wohlausgebildete Krystalle eines Platindoppelsalzes ab, die in Krystallform und Aussehen die grösste Aehnlichkeit mit Triäthylammoniumplatinchlorid besaßen. Sie wurden von der Mutterlauge getrennt, mit Aetheralkohol gewaschen, getrocknet und der Analyse unterworfen:

0.3027 Gr. Subst. gaben beim Glühen 0.0964 Gr. Pt.		
	Gefunden.	Ber. für $N(C_2H_5)_3 HCl, PtCl_4$ .
Pt	31.85	32.13

Durch diese Thatsachen ist das Auftreten von Triäthylamin ganz sicher gestellt. Was die Menge desselben betrifft, so steht sie zu der des gefundenen Benzyljodürs in annähernd richtigem Verhältniss. Es wurden nämlich 1.8 Gr. des Platindoppelsalzes erhalten.

Danach ist also die Zersetzungsgleichung, die ich früher aufgestellt habe:



in aller Strenge erwiesen und ein fernerer Streit darüber erscheint mir vollständig unmöglich.

#### 412. Hermann W. Vogel: Chastaing's neue Theorie der chemischen Wirkung des Lichts.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In den *Annales de Chimie et Physique*, T. XI, p. 145, publicirt Mr. Chastaing eine Reihe interessanter Beobachtungen über die Rolle, welche das Licht bei chemischen Processen und speciell bei Oxydationen spielt<sup>1)</sup>. So gern ich nun auch die darin enthaltenen Thatsachen anerkenne, soweit sie durch das Experiment erwiesen sind, so grosse Bedenken hege ich — und wie ich glaube, nicht allein — gegen die Deutung derselben.

Mr. Chastaing hält sich auf Grund seiner Beobachtungen für berechtigt anzunehmen, dass die chemische Wirkung der verschieden farbigen Strahlen auf unorganische Stoffe des Spectrums je nach ihrer Brechbarkeit verschieden sei, dass die violetten und blauen, und theilweise auch die grünen Strahlen reducirend, die rothen und gelben oxydirend wirken, „dass zwischen beiden Strahlengattungen ein neutraler Punkt liege, wo die chemische Wirkung des Lichts gleich 0

<sup>1)</sup> Die Abhandlung ist auszugsweise enthalten im „Naturforscher“, X. Jahrgang, p. 334.

sei, d. i. zwischen *D* und *E* an der Grenze von Grün und Gelb“. Die Thatsache, auf welche Mr. Chastaing diese Theorie gründet, sind fast ausschliesslich die Resultate seiner eigenen Experimente, die sich bei unorganischen Stoffen im Wesentlichen auf leicht oxydirbare Körper wie Manganoxydul, Eisenoxydul, schwefelsaures Eisenoxydul, metallisches Arsenik, arsenige Säure, Schwefelwasserstoff, Schwefelnatrium und Schwefelkalium beschränkten. In diesen Experimenten, die sämmtlich bei gleichen Temperaturen ausgeführt wurden, wurde die Oxydation gedachter Körper in der Dunkelheit verglichen mit der Oxydation hinter violetten, grünen und rothen Scheiben, und zwar wurde entweder die Menge des von den Salzen absorbirten Sauerstoffs direct gemessen, oder, wo es ausführbar war, die entstandenen Substanzen durch Titrirung bestimmt.

Versuche mit durch das Licht reducirbaren unorganischen Körpern hat Chastaing, zwei mit gelbem Quecksilberoxyd und Quecksilberjodür ausgenommen, nicht gemacht. Es liegen aber gerade über die reducirende Wirkung des Lichts eine Menge wohl constatirter Thatsachen vor, namentlich in Bezug auf Silbersalze, und es ist wohl selbstverständlich, dass wenn irgend eine Theorie Anspruch auf Gültigkeit erheben will, sie zuerst den Thatsachen Rechnung tragen muss, die am längsten bekannt und am besten studirt sind. In sofern erscheint es höchst auffällig, dass Chastaing diese Thatsachen theils völlig ignorirt, theils nur beiläufig in den Kreis seiner Besprechungen zieht und diese, um sie seiner Theorie anzupassen, in sehr fremdartiger Weise umdeutet.

Eine der bekanntesten Thatsachen ist die Wirkung des Lichts auf Chlorknallgas. Es ist nachgewiesen, dass die Vereinigung derselben am raschesten in blauem und violetterm Lichte erfolgt, und betrachtet man allgemein den Vorgang der Verbindung des Wasserstoffs mit dem Chlor als analog der Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff. In beiden Fällen steht ein elektropositiver Körper (*H*) einem elektronegativen gegenüber (*O* oder *Cl*). In beiden Fällen bilden die Componenten ein explosives Gasgemenge, das sich unter Licht- und Wärmeentwicklung in eine chemische Verbindung umwandelt. Kaum wird Jemand die *HCl*-Bildung anders als das Analogon eines Oxydationsprocesses auffassen, und da derselbe durch die blauen und violetten Strahlen (welche nach Chastaing nur reducirend wirken sollen) am kräftigsten eingeleitet wird, so steht er natürlich mit der Chastaing'schen Theorie im stärksten Widerspruch.

Hr. Chastaing umgeht diesen dadurch, dass er diesen Process als einen Reductionsprocess des Chlors auffasst. Er geht davon aus, dass dieses es ist, welches das blaue und violette Licht hauptsächlich absorbirt.

„L'absorption de la radiation lumineuse étant fait par le chlore,

c'est la modification qu'éprouvera le chlore qu'il faut considérer. La question ainsi posée, c'est la fixation de l'hydrogène sur le chlore, qui est l'action photochimique produite et non pas la fixation du chlore sur l'hydrogène ce qui serait un phénomène absolument inverse. Or la fixation de l'hydrogène sur du chlore pour former de l'acide chlorhydrique, l'hydrogénation du chlore est un fait analogue à l'hydrogénation des matières organiques: c'est une réduction!<sup>1)</sup> (a. a. O., p. 179).

Ich glaube nicht, dass ein Chemiker sich dieser Anschauungsweise anschliessen wird, deren Konsequenzen geradezu aller bisherigen Anschauungen auf den Kopf stellen, denn ist die Verbindung von Chlor mit Wasserstoff ein Reductionsprocess, so muss man auch die Verbindung des Chlors mit den elektropositiven Metallen, z. B. mit Silber, als Reductionsprocess betrachten<sup>1)</sup>, umsomehr, als Silber in dünnen Schichten das blaue Licht durchlässt.

Demnach müsste nach Chastaing im violetten Lichte eine besonders kräftige Vereinigung von Chlor und Silber stattfinden, während die Thatsachen lehren, dass gerade in diesen Strahlen eine Trennung des Chlorsilbers erfolgt.

Aber abgesehen von der wunderlichen Deutung des Verhaltens des Chlorknallgases, lassen sich die so umfassend studirten Verhalten der Silbersalze im Lichte in keiner Weise mit der Chastaing'schen Theorie in Einklang bringen. Ich habe nachgewiesen, dass Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber nicht blos für die stark brechbaren, sondern auch für die schwach brechbaren Strahlen empfindlich ist, dass die in diesen Strahlen vorgehende Veränderung des Bromsilbers, Chlorsilbers und Jodsilbers qualitativ absolut dieselbe in den rothen und gelben Strahlen, wie in den blauen, grünen und violetten, d. h. eine Reduction. Ich habe das ganz leuchtende Spectrum auf Bromsilber photographirt von Ultraviolett bis ins Ultraroth hinein, und wenn in dem Ultraroth und Roth zuweilen entgegengesetzte Wirkungen eintreten wie im Blau und Violett und statt des negativen Bildes alsdann ein positives erscheint, so liegt solches nur an der Gegenwart organischer Körper einerseits, und Einfluss fremden Lichts andererseits, wie ich solches in meinem Artikel über Photographie, der weniger brechbaren Strahlen des Sonnenspectrums besprochen habe (siehe Pogg. Annalen, Bd. 160, p. 292.)

Arbeitet man mit reinem Chlorsilber, Bromsilber oder Jodsilber auf Pyroxylin, so bemerkt man von einer angeblichen oxydirenden Wirkung der gelben und rothen Strahlen nichts, noch viel weniger aber von einem „neutralen Punkt“ zwischen *D* und *E*. Im Gegen-

<sup>1)</sup> Auch der Verbindung in Sauerstoff mit Wasserstoff und andern Körpern dürfte dann als Reductionsprocess angesehen werden und würde damit Chastaing's Angabe von den oxydirenden Wirkungen gewisser Strahlen in ihr Gegentheil umgedeutet.

theil offenbart sich gerade hier noch eine ziemlich kräftig reducirende Wirkung des Lichts, die allmählig nach Ultraroth hin abnimmt.

Nächst der chemischen Wirkung des Lichts auf Silbersalze ist die Zersetzung der Kohlensäure im Licht unter Einfluss grüner Pflanzenblätter eines der interessantesten Phänomene. Dieser Process, bei dem Sauerstoff entweicht, ist wohl zweifellos als ein Reductionsprocess aufzufassen, und haben Timiriazeff's neuste Versuche gezeigt, dass diese Kohlensäurezerlegung am kräftigsten im rothen Lichte an Stelle des Hauptabsorptionsstreifens des Chlorophylls erfolgt, hier wirken demnach die rothen Strahlen nichts weniger als oxydierend, sondern im Gegentheil reducierend, im Gegensatz zu Chastaing's Theorie.

Nun stehen aber auch seine eigenen Zahlenangaben mit seiner Theorie nicht völlig im Einklang. Sie lassen allerdings erkennen, dass im rothen Lichte die oxydirbaren unorganischen Körper, welche er versucht hat, sich rascher oxydiren, als im Dunkeln, der Nachweis aber, dass die Oxydation im violetten Lichte (in Folge der reducirenden Wirkung desselben) langsamer als im Dunkeln erfolge, ist nur für drei Körper: Ferrohydrat, Manganhydrat und Eisenvitriol sicher geliefert, weniger sicher für Arsen und garnicht für arsenige Säure, Schwefelwasserstoff, Schwefelnatrium und Schwefelkalium. In Bezug auf diese Körper sagt Chastaing wiederholt: „la difference entre le violet et l'obscurité est faible“ (ib. 120, 121, 124). Somit sind die Zahlenangaben für die angebliche entgegengesetzte Wirkung der rothen und violetten Strahlen, welche Chastaing liefert, nicht einmal alle beweisend.

Nach dem jetzigen Standpunkte unserer Kenntnisse kann überhaupt von der chemischen Wirkung der Strahlen nur bei solchen Körpern die Rede sein, welche die betreffenden Strahlen absorbiren. Auch Chastaing ist dieser Zusammenhang nicht entgangen, dennoch unterlässt er es, die Absorptionsverhältnisse der von ihm untersuchten Körper anzugeben. Nun liefert er aber noch indirect Proben für seine Theorie. Er sagt, dass gelbes Quecksilberoxyd sich rasch im Lichte ändert. „Der Effect ist nach 3—4 Tagen sichtbar. Im weissen Lichte dagegen erfolgt dieselbe Wirkung, aber erst nach 10 Tagen“.

„Puisqu' ici la lumière violette, partie d'une somme, la lumière blanche, agit plus rapidement que cette somme, il en résulte qu'une partie du spectre, le rouge par exemple, a une action inverse de celle du violet“. (a. a. O., p. 155.)

Eine ähnliche Wirkung giebt er für Quecksilberjodür und für gewisse Mischungen an, die er nicht nennt. Ferner sagt er: les plaques d'argent insolé, exposées en rouge perdent toute sensibilité, giebt aber keineswegs in dieser Hinsicht selbst gemachte Experimente an, sondern scheint auf die älteren Angaben von Claudet, Herschel und

Draper zu fassen, die sich auf noch nicht enträthselte Phänomene auf Daguerreotypplatten beziehen; er giebt ferner die rothen und gelben Strahlen als fortschreitende und vernichtende aus (p. 154). Eigenschaften, die sich gegenseitig ausschliessen.

Diesen scheinbar mit seiner Theorie passenden Phänomenen (die noch der näheren Untersuchung bedürfen, ehe sich darauf eine Theorie gründen lässt) stehen aber sehr positive, täglich zu beobachtende Thatsachen in der Silberphotographie gegenüber, die sich damit durchaus nicht vereinigen lassen, dahin gehört die photographische Wirkung der farbigen Pigmente.

Nach Chastaing's Theorie sollte man annehmen, dass ein blau- oder kobalt- oder ultramarinblau gefärbtes Papier besser auf photographische Platten wirken müssen, als weisses, indem erstere ja weniger von den angeblich oxydirenden, also die Reduction hindernden, rothen und gelben Strahlen enthalten. Der Versuch zeigt das Gegentheil; eine kobaltfarbene Figur auf weissem Papier wirkt weniger kräftig als Weiss.

Noch auffälliger ist dieses beim Krapplack. Dieser reflectirt neben Blau sehr beträchtliche Mengen an Roth, viel mehr als das Kobalt, und selbst als das Weiss. Nach Chastaing müsste sich hier der hindernde Einfluss des Roth bemerkbar machen, dennoch äussert dieses Krapproth eine äusserst kräftige photographische Wirkung, die der Wirkung des Ultramarins nur sehr wenig nachgiebt.

Fasse ich die bis jetzt bekannten Thatsachen über die chemische Wirkung des Lichts auf unorganische Körper zusammen, so ergibt sich, dass Strahlen jeder Gattung sowohl oxydirende als auch reducirende Wirkungen hervorrufen können, je nach der Natur des Körpers von dem sie absorbirt werden, und dass es durchaus nicht gerechtfertigt ist, den weniger brechbaren Strahlen in allen Fällen eine oxydirende, den stärker brechbaren eine nur reducirende Kraft zuzuschreiben.

Dieser Satz findet aber durch Chastaing sogar selbst eine Bestätigung, indem er ausdrücklich angiebt, dass die Wirkung der violetten Lichtstrahlen auf organische Körper im Wesentlichen eine oxydirende sei und dass diese im violetten Licht sich stärker oxydiren als im rothen und in diesem wieder stärker als in der Dunkelheit. Ist die Oxydation des Terpentin- und Citronenöls in der Dunkelheit gleich 1, so ist sie nach Chastaing im rothen Lichte gleich 2, im violetten gleich 3 (a. a. O., p. 188). Aehnliche Zahlen giebt er für die Oxydation verschiedener Aldehyde und des Aethers. Chastaing begeht aber auch hier wieder den Fehler, aus diesen Thatsachen viel zu allgemeine Schlüsse zu ziehen, die keineswegs für alle Körper gültig sein können. Er selbst liefert dafür Beispiele: Jodstärke wird am

stärksten im gelben Lichte gebleicht und erklärt er dieses sehr treffend aus der starken Absorption des gelben Lichts durch jenen Körper (a. a. O., p. 207). Aehnliche Beispiele über das Bleichen von Pflanzenfarben im Lichte lieferten schon Hunt und Herschel, diese haben nachgewiesen, dass Blumenfarben im Allgemeinen in denjenigen Strahlen am besten gebleicht werden, die ihren eigenen Farben complimentär sind; die violetten am besten in grünem, die blauen am besten in gelbem und orangefarbenem Lichte.

„For example, yellows turning towards orange are destroyed with more energy by the blue rays; blues by the red orange and yellow rays; purples and pinks by yellow and green rays“ (Hunt, Researches on light 1854, p. 200.)

Die Farbstoffe werden demnach in denjenigen Strahlengattungen am stärksten gebleicht, welche von den Farbstoffen am stärksten absorbiert werden, und da man diese Bleichprocesse als Oxydationsprocesse aufzufassen berechtigt ist, so ist hiermit wieder der Beweis geliefert, dass die stärkste oxydirende Wirkung auf organische Körper keineswegs immer den violetten Strahlen zukommt.

Gleiches beweisen meine Versuche mit Bromsilber, welches ich unter Zusatz von Farbstoffen belichtete. Nach Chastaing's Anschauung sollen letztere durch ihre Fähigkeit wirken, sich im Licht leicht zu oxydiren resp. zu chloriren oder bromiren, und sollen dadurch die Reduction des Ag Br im Licht befördern. Nach dieser Theorie musste aber diese Wirkung sich am stärksten im Violett zeigen. Thatsächlich zeigt sich jedoch bei Anwendung von Cyanin, Methylviolett und Eosin das Maximum der Wirkung da, wo der Absorptionsstreifen der zugesetzten Farbstoffe liegt, d. h. unter Umständen im Grün, Gelb und Roth.

Eine andere Thatsache, die sich mit Chastaing's Theorie nicht vereinigen lässt, führt Chastaing selbst an: das Kaliumeisencyanid wird nicht nur im violetten, sondern auch im rothen Lichte reducirt. *Le ferricyanure considéré comme un sel ordinaire devrait s'être mieux conservé (!) dans le rouge que dans l'obscurité, moins bien dans le violet que dans l'obscurité et le rouge. Les analyses faites donnent ce second resultat mais ne donnent point le premier.* Die Thatsache, dass das gebildete Kaliumeisencyanür sich weiter zersetze unter Oxydation, erklärt die vorhergehende keineswegs.

Merkwürdig ist ferner, dass Chastaing die photo-chemischen Eigenschaften des Guajacharzes völlig ignorirt und nur die photoelektrischen Eigenschaften desselben anführt. Gerade dieses von Wallaston und Herschel untersuchte Harz zeigt ein Verhalten, welches zu Chastaing's Theorie absolut nicht stimmt. Es wird nämlich durch die stärker brechbaren Strahlen unter Oxydation gebleicht, von den schwach brechbaren orangefarbenen Strahlen unter

Reduction gebleicht! Hier liegt also die Reduction eines organischen Körpers vor, während nach Chastaing das Licht auf die organischen Körper nur oxydirend wirken sollen, und ferner geht diese Reduction gerade in den Strahlen vor sich, die nach Chastaing nur oxydirend wirken sollen. Es würde mir leicht sein, aus der Publication von Hunt und Herschel noch andere Belege gegen Chastaing's Theorie zu beschaffen. Das Gesagte wird hinreichen.

Wir sind somit nicht berechtigt, den stark brechbaren Strahlen ausschliesslich reducirende, den schwach brechbaren ausschliesslich oxydirende Wirkungen auf unorganische Körper [und ersteren stärker oxydirende Wirkungen auf organische Stoffe als letzteren] zuzuschreiben. Die oxydirende resp. reducirende Wirkung verschiedener Strahlungsgattungen erweist sich im Gegentheil als unabhängig von ihrer Farbe, sie hängt nur ab von der Fähigkeit lichtempfindlicher Körper, gewisse Strahlen zu absorbiren und der Fähigkeit gedachter Stoffe sich zu oxydiren oder zu reduciren.

Berlin, im October 1877.

**413. A. Michael: Ueber die Einwirkung des Broms auf Aethylphtalimid.**

Vorläufige Mittheilung.  
(Eingegangen am 16. October.)

Obwohl die Kenntniss von Alkylaminen, in denen die Wasserstoffatome der Alkylgruppe durch Halogene ersetzt sind, in vielen Beziehungen von Interesse wären, sind solche Körper bisher nicht erhalten worden. Die Einwirkung von Halogenen auf Aethylamin wurde von Wurtz gleich nach der Entdeckung dieser Basis untersucht, und nicht basische Körper dabei erhalten, die nach der Ansicht des Entdeckers als zweifach halogenirte Aethylamine angesehen wurden, worin die basischen Wasserstoffatome des Amins durch Halogene ersetzt wären. Diese Ansicht ist von Tscherniak bewiesen worden, indem er durch Einwirkung von Zinkäthyl auf das Wurtz'sche Dichloräthylamin Triäthylamin erhielt. Später haben Geuther und Hofacker sich mit dem Chloriren des Aethylamins beschäftigt und erhielten bei längerer Einwirkung des Chlors das Perchloräthan.

Ich hielt es für nicht unwahrscheinlich, dass das Einführen eines Säurerestes in Aethylamin dem basischen Wasserstoffatome des Amins Halogenen gegenüber eine grössere Beständigkeit ertheilen werde, und man auf diese Weise zu Substitutionsproducten gelangen könnte, in denen die Wasserstoffatome der Aethylgruppe ersetzt wären.

Brom wirkt auf Diäthylamid im geschlossenen Robr bei 100° langsam ein. Es gelang mir aber nicht eine zur Untersuchung hin-



reichende Quantität des gebromten Produktes zu erhalten. Ebenso wenig führte die Einwirkung des Broms auf Aethylacetamid zum Ziele. Dagegen fand ich in dem Aethylphtalimid eine Verbindung, die sich mit der grössten Leichtigkeit bromiren lässt. Bekanntlich kann man die Phtalsäure erst bei 200° und dann nur bei Gegenwart von Wasser bromiren, ebenso stabil gegen Brom erweist sich das Phtalimid: man kann es tagelang bei 180—190° mit wasserfreiem Brom erhitzen, ohne dass sich eine merkliche Entwicklung von Bromwasserstoffsäure zeigt. Das Aethylphtalimid, das man durch Destillation einer Lösung von Phtalsäureanhydrid in wässrigem Aethylamin, als weisse zolllange, bei 78—79° schmelzende Nadeln erhält, wird schon bei 130—140° im geschlossenen Rohr von Brom unter Bromwasserstoffentwicklung stark angegriffen. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Brom erhält man das Tribromäthylphtalimid in Gestalt abgestumpfter Prismen, welche bei 186—189° unter Zersetzung schmelzen und in heissem Wasser unlöslich, im mehrfachen Volumen heissen Alkohols löslich sind. Von Kalilauge wird es beim Kochen unter Bildung einer Basis zersetzt, wobei reichliche Mengen von Bromwasserstoffsäure in die Lauge übergehen. Höhere Bromprodukte konnte ich bislang nicht erhalten, dagegen wurde Bildung von Dibromäthylphtalimid beobachtet, welches sich indess nur schwierig von der gleichzeitig entstehenden Tribromverbindung trennen lässt. Versuche zur Ortsbestimmung des Broms in der Aethylgruppe sowie zur Isolirung der gebromten Basen hoffe ich bald mittheilen zu können.

414. A. Christomanos: Ueber die Wärmetönung bei der Absorption von Chlorwasserstoff durch Wasser. Ein Vorlesungsversuch.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium zu Athen.)

(Eingegangen am 10. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Kommt trockenes Chlorwasserstoffgas mit der Haut, z. B. den Händen, in Berührung, so empfindet der Experimentator stets, ausser dem Gefühle der Trockenheit und der rauhen Oberfläche in Folge der Wasserentziehung, auch eine lebhafte Wärme. Um im Auditorium diese Wärmeentwicklung zu zeigen, stellte ich mehrere Versuche an, aus deren Gesammtheit eine gewisse Gesetzmässigkeit erhellt.

Da es in der Chemie keine unbrauchbaren Einzelheiten giebt, so hielt ich es nicht für der Mühe unwerth, die an sich geringfügigen Beobachtungen bei diesen Versuchen mitzuthemen, indem dieselben dennoch Veranlassung zu weiteren Untersuchungen geben können.

Ganz trockenes Chlorwasserstoffgas wurde in Glaszylinder gebracht, welche mit Glasstöpseln verschliessbar waren, und darin bis zur Aneignung der Zimmertemperatur gelassen. Sodann wurde die Kugel

eines genauen Thermometers nach einander mit gleich schweren Streifen aus Filtrirpapier, Cigarettenpapier, Baumwolle- und Coconfäden umwickelt, dieselben mit destillirtem Wasser eben gleichmässig befeuchtet und, nachdem sie die Zimmertemperatur angenommen hatten, mittelst eines einfach durchbohrten Kautschukpfropfens in die Cylinder gebracht. Nicht blos zeigte sich da ein rapides Steigen der Quecksilbersäule, sondern in jedem einzelnen Falle stieg die Temperatur bis auf ein gewisses und zwar stets gleich grosses Maximum und sank dann wieder, nur viel langsamer, auf die Zimmertemperatur zurück. Nur bei Anwendung von Coconfäden fanden Unregelmässigkeiten statt.

Eine Versuchsreihe wurde bei 11° Lufttemperatur im Winter und eine andere im Sommer bei 26° angestellt; jedesmal aber stieg bei Anwendung von Papier oder Baumwolle die Temperatur constant auf 70° C. Auch die Zeit, welche zur Erreichung dieses Maximums benöthigt war, blieb bei allen Versuchen unveränderlich oder wenigstens analog. Bei Anwendung von kleinen und dünnen Streifen<sup>1)</sup> Filtrirpapier, Cigarettenpapier und Baumwolle stieg die Temperatur des Thermometers jedesmal bei etwa 50 Versuchen von 11° bis 70° in etwa 33 Secunden bei der ersten Versuchsreihe und von 26° bis 70° in etwa 22 Secunden bei der zweiten Versuchsreihe. Von diesen 70° sank die Temperatur in 130 Secunden wieder auf die ursprüngliche Temperatur von 11° zurück.

Bei Anwendung der Seidenfäden wurde bei jeder Versuchsreihe nur die Temperatur von 60° erreicht, indem sich die Seide viel schneller als die Cellulosefasern durch die Salzsäure in eine dickschleimige Masse verwandelte. Am besten aber wirkte jedesmal das Filtrirpapier.

Der Einfluss der Temperatur auf die chemischen Wärmetönungen, wenn der Process auf nassem Wege stattfindet, ist nach J. Thomsen ein sehr bedeutender, — hier aber scheint die constante Temperaturerhöhung auf 70° im Winter wie im Sommer denn doch auf ein bestimmtes Maass von Wärmeentwicklung hinzudeuten. Mittelst der Thomsen'schen Zahlen (diese Berichte VI, S. 713) wäre es unschwer entweder die angewandte Wassermenge oder die Chlorwasserstoffmenge zu berechnen, welche die constante Erhitzung auf 70° hervorbringen. Es entzieht sich jedoch derartigen Berechnungen die selbst bei willkürlich veränderter Wassermenge dennoch constant bleibende Wärmetönung, indem sie sich solchergestalt als ein Resultat einer constanten chemischen Verbindung darzuthun scheint.

Um diese Wärmetönung in der Vorlesung zu zeigen, befestigte ich an einem Kautschukpfropf ein Thermometer ohne Papiereinhüllung,

<sup>1)</sup> Ich wandte solche von 0.098 Gr. Gewicht an; aber auch willkürlich genommene Streifen von 0.05 bis 0.25 Gr. gaben dasselbe Resultat.

ein anderes, diesem gleiches Thermometer, dessen Kugel mit einem angefeuchteten Papierstreifen umwickelt war, und ein Probirröhrchen aus dünnem Glase, in welchem sich bis auf etwa  $40^{\circ}$  oder  $42^{\circ}$  erwärmter Schwefelwasserstoff befand und dessen äussere Wandung ebenfalls mit durchnässtem Papier umkleidet war. In weniger als einer Minute blieb das erste Thermometer noch immer auf  $11^{\circ}$  stehen, stieg das zweite auf  $70^{\circ}$  und gerieth der Schwefelkohlenstoff in lebhaftes Sieden ( $48^{\circ}$ ). Da vor dem Eintauchen in das Salzsäuregas der Schwefelkohlenstoffdampf an der aus dem Stopfen hervorragenden Mündung des Probirröhrchens angezündet worden war, stieg dessen blaue Flamme, als der Schwefelkohlenstoff ins Kochen kam, zu immer grösseren, weithin sichtbaren Dimensionen und verlösch endlich wieder, als nach vollendeter Absorption des Salzsäuregases auch die Wärmeentwicklung abnahm.

Ein bloss angefeuchtetes, aber nicht mit Papier oder Baumwolle umwickeltes Thermometer zeigte auch eine gewisse Erhitzung an, aber dieselbe erreichte höchstens einige  $40^{\circ}$ .

Wird mehr Papier genommen, so steigt zwar die Temperatur, jedoch langsamer und nicht auf jenes beobachtete Maximum. Das Wasser der inneren Schicht des Papiers wird nämlich noch nicht mit dem Gase gesättigt sein, also dessen Temperatur noch steigen, während jenes der äusseren Schicht schon gesättigt worden ist, also vom erreichten Maximum schon wieder abfällt. Die erstere wird deshalb dadurch erkältet werden und die am Thermometer beobachtete Temperatur bleibt deshalb längere Zeit hindurch auf einer das Maximum nicht erreichenden Temperatur stationär. Bei Anwendung von mehr als 0.5 Gr. Papier war dieselbe 1 Minute lang  $52^{\circ}$ , während bei den oben erwähnten Versuchen die höchste Temperatur von  $70^{\circ}$  fast nur 2 Secunden lang anhielt.

Befeuchtet man das Papier mit absolutem Alkohol statt mit Wasser, so steigt die Temperatur in derselben Zeit (nämlich 33 oder 23 Secunden je nach der Ausgangstemperatur von  $11^{\circ}$  oder  $26^{\circ}$ ) nur bis  $51^{\circ}$ ; concentrirtes Aetzammoniak bringt unter gleichen Umständen in 18 bis 20 Secunden eine Temperaturerhöhung bis auf  $87^{\circ}$  oder  $88^{\circ}$  hervor und nimmt man wasserfreien Aether, wodurch das Thermometer vor dem Eintauchen auf  $0^{\circ}$  gebracht werden kann, so steigt nach etwa 60 Secunden die Temperatur auf  $10^{\circ}$ — $18^{\circ}$ , aber nie höher als  $21^{\circ}$ , d. i. auf eine niedrigere Temperatur, als die des Chlorwasserstoffgases in den beiden Versuchsreihen gewesen ist.

Beim Eintauchen des mit angefeuchteten Papierstreifen umwickelten Thermometers in trockenes Ammoniakgas stieg die Temperatur in 43 Secunden um höchstens  $8^{\circ}$ — $10^{\circ}$ .

Athen, den 23. Juli 1877.

**415. E. J. Dragoumis: Vorläufige Notiz über eine Methode zu Temperaturbestimmungen.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium zu Athen.)

(Eingegangen am 10. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Wenn man die Temperatur eines Körpers, z. B. einer Flüssigkeit, bestimmen will, taucht man das Thermometer in dieselbe und wartet ab, bis das Quecksilber stationär bleibt. Will man aber, besonders bei feinen Temperaturmessungen, sicher zu Werke gehen, so muss man wiederholt und sehr aufmerksam beobachten, um sich zu vergewissern, dass das Thermometer die richtige Temperatur angenommen habe, zumal auch der Gang des Quecksilbers im Thermometer in der Nähe der Grade der zu bestimmenden Temperatur ein immer langsamerer wird. Die auf diese Weise verwandte Zeit ist aber ein erheblicher Missstand, besonders wenn der Körper, dessen Temperatur zu bestimmen ist, nicht auf einer constanten Temperatur erhalten werden kann.

Die von mir benutzte Methode besteht in der Anwendung zweier Thermometer, wovon das eine eine höhere, das andere aber eine niedrigere Temperatur, als die zu messende ist, anzeigt. Bringt man diese beiden Thermometer mit dem Körper in Berührung, dessen Temperatur bestimmt werden soll, so wird das Quecksilber in dem einen steigen und in dem andern sinken, bis beide eine und dieselbe Temperatur angenommen haben, welche genau die zu bestimmende ist, vorausgesetzt, dass beide Thermometer richtig seien.

Ist die zu messende Temperatur höher als die der Umgebung, so braucht man das eine Thermometer nur zu erwärmen. Zur Bestimmung der Körperwärme eines Kranken z. B. hat man die Kugel des einen Thermometers nur mit einem Stück Wollzeug zu reiben, um demselben rasch eine Temperatur von über  $45^{\circ}$  zu ertheilen. Soll eine noch höhere Temperatur gemessen werden, so kann man die Kugel dieses Thermometers mit einem Stückchen Cigarettenpapier umwickeln und dieses anzünden. Ist endlich die Temperatur eine niedrigere, als die der Umgebung, so erkältet man die Kugel des Thermometers leicht bis unter Null durch Umwickeln mit Baumwolle und Befeuchten mit Aether.

Nehmen wir jetzt an, wir hätten zwei gleich empfindliche Thermometer, welche bei gleicher Aenderung der Temperatur gleich schnell die verschiedenen Grade durchlaufen. Tauchen wir dieselben in eine Flüssigkeit, deren Temperatur  $t$  ist, während die ursprüngliche Temperatur des einen Thermometers  $t - a'$  und die des anderen  $t + a$  sein mag, so werden sich  $a'$  und  $a$  in beiden Thermometern bis zu Null vermindern; und wenn ursprünglich  $a' = a$  genommen wird, so

muss sich in beiden Thermometern die Differenz bis zur Temperatur  $t$  gleich bleiben, so dass in jedem Augenblicke die Gleichung

$$t = \frac{(t - a') + (t + a)}{2}$$

bestehen wird. Nimmt man also in jedem Augenblicke den Mittelwerth der Temperaturen der zwei Thermometer, so wird man die zu messende Temperatur erhalten.

Ich behaupte aber auch, dass, wenn die Gleichung  $a' = a$  nicht besteht, dennoch die beiden Temperaturen der Thermometer in einem gegebenen Momente der obigen Gleichung zu genügen streben. Dieses rührt davon her, dass die Temperaturgrade, welche weiter entfernt von der zu messenden Temperatur liegen, viel rascher durchlaufen werden, als die derselben näher liegenden.

Ein genaues Geissler'sches Thermometer wurde in Wasser getaucht, dessen Temperatur etwas über  $49^{\circ}$  C. stand. Die Lufttemperatur war  $25^{\circ}$ . Die Strecke von  $25^{\circ}$ — $35^{\circ}$  wurde in 2 Secunden durchlaufen, die von  $35^{\circ}$ — $45^{\circ}$  in 4 Secunden. Im Ganzen aber verstrichen 1 Minute und 20 Secunden, bis das Thermometer von  $25^{\circ}$  auf  $49^{\circ}$  gestiegen war.

Zwei Thermometer von Leys er in Leipzig, gleicher Construction, zeigten ursprünglich  $27^{\circ}$  an. Das eine wurde durch Reibung auf  $45^{\circ}$  erwärmt und dann beide gleichzeitig in den Mund gesteckt. Nach 1 Minute zeigte das eine  $36^{\circ}.7$ , das andere  $38^{\circ}.1$ . Das Mittel davon ist  $37^{\circ}.4$ . Die richtige Temperatur aber, welche nach Verlauf von 2 Minuten 30 Secunden von beiden Thermometern angezeigt wurde, war  $37^{\circ}.6$ .

Ich behalte mir vor, noch weitere Versuche in dieser Richtung aufzustellen und meine Behauptung theoretisch weiter zu entwickeln.

#### 416. E. Höpp: Ueber einige Aldehydverbindungen.

##### II. Mittheilung.

(Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)  
(Eingegangen am 11. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

In einer früheren, in Gemeinschaft mit Hrn. Spiess veröffentlichten Mittheilung<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass Benzimidrid mit einigen Aldehyden Verbindungen eingeht, in denen an Stelle des Sauerstoffs der Aldehydgruppe zweimal der Benzamidrest  $\text{NH} \cdot \text{COC}_5\text{H}_5$  enthalten ist. Wenn nun auch, wie schon erwähnt, die Reaction in der Weise nur mit den normalen Aldehyden der Fettreihe verläuft, so ist sie andererseits keineswegs am Benzimidrid beschränkt, sondern gelingt

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1424.

so ziemlich mit allen organischen Säurecyaniden. Wenige Beispiele mögen hier genügen.

#### Methyldiphenylacetamid:

Ein Gemisch von einem Molekül Methylal (1 Th.) und zwei Molekülen Benzylcyanid (3 Th.) wird zuerst mit einem Gemenge von gleichen Volumen Eisessig und conc. Schwefelsäure, später mit conc. Schwefelsäure allein unter stetem Umschütteln so lange erhitzt, bis es sich nicht mehr erwärmt und nach zwei bis dreistündigem Stehenlassen in Wasser gegossen. Es scheidet sich dabei ein weisses, krystallinisches Pulver aus, das mit Ammoniak gewaschen und aus Eisessig einmal umkrystallisirt wurde.

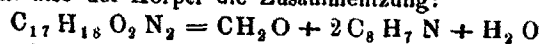
Der Körper bildet kleine, weisse Nadeln. Er schmilzt bei 205° und destillirt beim weiteren Erhitzen zum grössten Theil ohne Zersetzung.

In Wasser ist er beinahe ganz unlöslich, ebenfalls sehr schwer löslich in Aether und in Ligroin, leichter löslich dagegen in Schwefelkohlenstoff. Alkohol und Eisessig nehmen ihn beim Kochen in ziemlich grosser Menge auf; beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil wieder ab.

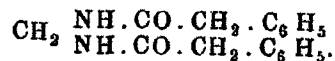
Die Analyse ergab:

	Berechnet.		Gefunden.
C <sub>17</sub>	204	72.34	71.73
H <sub>18</sub>	18	6.38	6.15
O <sub>2</sub>	32	11.35	—
N <sub>2</sub>	28	9.93	—
	282	100.00.	

Es hat also der Körper die Zusammensetzung:



und nach seinen Reactionen ist er nichts Anderes als ein Methyldiphenylacetamid



Erhitzt man ihn mit Salzsäure oder mit alkoholischer Kalilauge im zugeschmolzenen Rohre, so erhält man Phenylessigsäure, die an ihren charakteristischen Eigenschaften erkannt wurde.

Erhitzt man ihn mit verdünnter Schwefelsäure (1:5), so wird er nicht angegriffen. Bei Zusatz von Braunstein findet aber eine Gasentwicklung statt und aus der heiss filtrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten Phenylacetamid in theoretischer Menge.

Von concentrirter Schwefelsäure wird der Körper in der Kälte einfach gelöst; beim Erhitzen bräunt sich die Masse und der Körper wird vollständig zersetzt.

## Trichloräthylidendiphenylacetamid

aus Benzylcyanid und Chloral auf dieselbe Weise wie das obige Product erhalten.

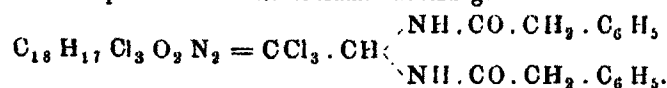
Es sind kleine, weisse Nadeln, die beim Erhitzen unzersetzt sublimiren, ohne vorher zu schmelzen und die sich Lösungsmitteln gegenüber genau so wie der früher beschriebene Körper verhalten.

Auch die Reactionen sind dieselben.

Die Analyse ergab:

	Berechnet.		Gefunden.
C <sub>18</sub>	216	54.06	53.86
H <sub>17</sub>	17	4.25	4.41
Cl <sub>3</sub>	106.5	26.66	26.82
O <sub>3</sub>	32	8.02	—
N <sub>2</sub>	28	7.01	—
	399.5	100.00.	

Der Körper hat also die Zusammensetzung:



In derselben Weise bildet sich aus Acetonitril und Chloral das Trichloräthylidendiacetamid.

Nur ist hier Verdünnung der Schwefelsäure nicht statthaft und man muss sogar das Gemisch sich auf 40—50° erwärmen lassen, um gute Ausbeute zu erhalten.

Die Analyse erweist, dass der Körper sich den schon beschriebenen vollständig an die Seite stellt.

	Berechnet.		Gefunden.
C <sub>6</sub>	72	29.09	29.37
H <sub>9</sub>	9	3.64	4.14
Cl <sub>3</sub>	106.5	43.03	42.93
O <sub>3</sub>	32	12.93	—
N <sub>2</sub>	28	11.31	—
	247.5	100.00.	

Der Körper bildet prachtvolle, seidenglänzende Nadeln, die beim Erhitzen unzersetzt sublimiren, ohne vorher zu schmelzen.

Interessant ist es, dass es derselbe Körper ist, den schon Hübn er durch Erhitzen von Acetonitril mit Chloral erhalten, ohne damals über seine Constitution in's Klare zu kommen (siehe erste Mittheilung). Demnach war aber zu erwarten, dass sich auch das Trichloräthylidendiacetamid durch Erhitzen von Chloral mit Benzouitril bilden würde und dies ist in der That auch der Fall. Ausserdem bildet sich dabei

ein in prachtvollen Prismen krystallisirender Körper, über welchen demnächst berichtet werden soll.

Noch will ich bemerken, dass Hr. Wallach bereits früher diese letztere Reaction versucht hatte, aber so freundlich war, mir das Studium derselben zu überlassen, nachdem er von meiner ersten Mittheilung Kenntniss genommen.

#### 417. E. Hepp: Ueber Azophenetol.

(Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)  
(Eingegangen am 11. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Während die Azoderivate von aromatischen Kohlenwasserstoffen und von aromatischen Säuren verhältnissmässig gut untersucht sind, wissen wir bis heutzutage nur sehr wenig über Azoderivate von aromatischen Alkoholen, und es schien mir deshalb ein Studium derselben nicht ohne Interesse.

Vor Allem versuchte ich einen Azobenzylalkohol darzustellen und zwar durch Reduction von Nitrobenzaldehyd mittelst Natriumamalgam. Dabei bildet sich in der That ein Oel, das alle Eigenschaften eines Azobenzylalkohols zeigt und auch bei der Analyse gute Zahlen ergab, dessen Untersuchung jedoch vorläufig aufgegeben wurde wegen der Schwierigkeit krystallisirte Derivate zu erhalten.

Bessere Resultate waren beim directen Reduciren von Nitrophenol kaum zu erwarten; dagegen ist es bekannt, dass die Aether des Phenols sich in vielen Hinsichten wie aromatische Kohlenwasserstoffe verhalten, und dies ist nun hier beim Nitrophenetol auch wirklich der Fall. Alle Reductionsmittel, welche aus Nitrobenzol Azobenzol erzeugen, veranlassen die Bildung von Azophenetol. Als am praktischsten hat sich jedoch die Anwendung von Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge bewährt.

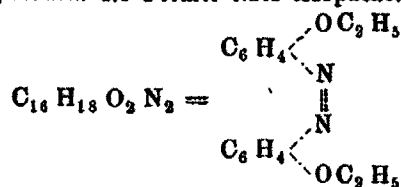
Man löst 1 Th. Nitrophenetol in 15 Th. Alkohol von etwa 90 pCt., giebt dazu unter Erwärmen am Rückflusskühler 3 Th. festen Kalihydrats und trägt, wenn sich Alles gelöst hat, Zinkstaub in kleinen Portionen ein. Es wird noch kurze Zeit gekocht und dann die warme Lösung abfiltrirt. Beim Erkalten scheidet sich das 1.4 Azophenetol zum grössten Theil aus und wird auf diese Weise sofort rein gewonnen.

Die Analyse ergab:

	Berechnet.		Gefunden.
C <sub>16</sub>	192	71.11	71.03
H <sub>18</sub>	18	6.66	6.79
O <sub>2</sub>	32	11.86	—
N <sub>2</sub>	28	10.37	—
	270	100.00.	



Daraus ergibt sich die Formel eines Azophenetols



Der Körper bildet kleine, orangefelbe Blättchen, die bei 157° schmelzen und beim stärkeren Erhitzen unzersetzt destilliren. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Aether, in Benzol und in heissem Alkohol.

Bekanntlich hat schon Jäger<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Nitrosophenol mit Kalihydrat bei 180° einen Körper von der Zusammensetzung eines Azophenols erhalten; hat nun bei der Kalischmelze keine Umlagerung stattgefunden, so muss der Körper mit dem von mir erhaltenen Produkte im nahen Zusammenhange stehen und dies ist auch leicht zu beweisen.

Rohes Azophenol wurde in Kalilauge gelöst, das überschüssige Kalihydrat mit Kohlensäure gesättigt und das zur Trockne eingedampfte Gemisch mit abs. Alkohol ausgezogen. Aus dem so dargestellten Kalisalz wird nun das Silbersalz bereitet, das trockene Silbersalz mit Jodäthyl am Rückflusskühler erhitzt, die Masse mit Aether ausgezogen und schliesslich der Aether mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Man erhält so aus der ätherischen Lösung reines Azophenetol mit allen den schon beschriebenen Eigenschaften. Zum Ueberfluss wurde der Körper analysirt. (Gefunden: C 70.76 pCt.; H 6.72 pCt.)

Auch umgekehrt gelingt es aus dem Azophenetol wieder Azophenol darzustellen. Zwar wird der Körper von schmelzendem Kali nicht angegriffen; erhitzt man ihn aber mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre bei 180°, so spaltet sich Chloräthyl ab und man erhält nach dem üblichen Reinigungsverfahren Azophenol mit allen den von Jäger beschriebenen Eigenschaften.

Weitere Untersuchung bleibt vorbehalten.

In derselben Weise wie das 1.4 Azophenetol wird auch das 1.2 Produkt aus dem betreffenden Nitrophenetol gewonnen; nur ist es hier, wegen der grossen Löslichkeit des Körpers in Alkohol, sehr zweckmässig die vom Zinkstaub abfiltrirte Lösung direct in Wasser zu giessen. Auch das auf diese Weise abgeschiedene Produkt ist sofort rein.

Die Ausbeute ist beinahe quantitativ.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1499.

## 418. E. Hepp: Ueber eine neue Bildungsweise von Hydrochinon.

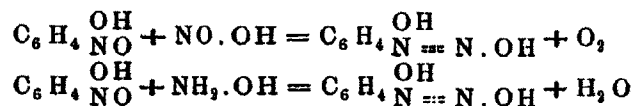
(Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 11. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Hr. Baeyer hat bekanntlich seiner Zeit die Stellung der Nitrogruppe im Nitrosophenol dadurch festgestellt, dass er den betreffenden Körper mit einer Lösung von Ferricyankalium oxydirte, wobei ganz glatt ein Atom Sauerstoff aufgenommen wird und das 1.4, d. h. das nicht flüchtige Nitrophenol entsteht. Dieses steht aber in nahen Beziehungen zum Hydrochinon. Später wies dann Hr. Jäger nach, dass man aus Nitrosophenol mittelst salpetriger Säure das salpetersaure Diazophenol von Weselsky erhält, welches beim Kochen mit Wasser ebenfalls in Hydrochinon übergeht. Trotzdem glaube ich, dass ein neuer von mir gefundener Uebergang nicht ganz ohne Interesse ist.

Bringt man nämlich zu einer verdünnten, wässrigen Lösung von Nitrosophenol in Natronlauge salzsaures Hydroxylamin, so ist in der Kälte keine Einwirkung wahrzunehmen. Gelindes Erwärmen genügt aber schon, um Stickstoff in Strömen zu entwickeln, und aus der mit Salzsäure neutralisirten Flüssigkeit kann man nun mit Aether ganz erhebliche Mengen von Hydrochinon resp. Chinon ausziehen.

Was den inneren Gang der Reaction anbelangt, so bildet sich offenbar auch hier zunächst das Diazophenol von Weselsky, und insofern reiht sich diese Reaction ganz merkwürdig der von Jäger entdeckten an.



Im ersten Falle oxydirt aber der Sauerstoff einen Theil der salpetrigen Säure zu Salpetersäure und das Diazophenol bleibt damit in Verbindung; im zweiten Falle kann das freie Diazophenol nicht bestehen und spaltet sich weiter in Stickstoff und in Hydrochinon.



Bis jetzt hatte ich leider keine Zeit, diese Reaction auf ihre Allgemeinheit zu prüfen; trotzdem möchte ich erwähnen, dass man sich daraus nicht uninteressante Resultate versprechen darf: aus dem Dinittrosorcin z. B. müsste, wenn die Reaction in demselben Sinne vor sich geht, ein Tetroxybenzol entstehen u. s. w.

Jedenfalls werde ich nicht verfehlen, über den Verlauf meiner Arbeit weitere Mittheilungen zu machen.

## 419. Const. Council: Ueber Borsäureäther.

(Eingegangen am 12. August, verl. in d. Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

## Darstellung von Allylborat-Hexabromid.

Wie schon in einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> vermuthungsweise von mir ausgesprochen wurde, lässt sich der a. a. O. näher beschriebene Borsäureallyläther direct mit 6 Atomen Brom verbinden. Zu dem Zwecke wurde sowohl das Allylborat als auch das Brom mit dem vierfachen Gewicht Tetrachlorkohlenstoff vermischt und das Brom langsam zu dem Aether zutropfen gelassen; nach Abdestilliren des angewendeten Broms und des Tetrachlorkohlenstoffs wurde schliesslich auf 100° erwärmt und trockne Kohlensäure über den Retortenrückstand geleitet. Das zurückbleibende Bromadditionsprodukt ist dickflüssig, bräunlich gefärbt, und zersetzt sich ohne zu sieden über 120° unter stromweiser Entwicklung von Bromwasserstoffsäure; es ist nicht brennbar; schwach leuchtende Flammen färbt es intensiv grün.

Verbrennung: 1) 0.337 Gr. gaben 0.20725 CO<sub>2</sub>, entspr. 0.05652 C = 16.77 pCt. C und 0.0645 H<sub>2</sub>O, entspr. 0.00714 H = 2.12 pCt. H; 2) 0.2505 Gr. gaben 0.154 CO<sub>2</sub>, entspr. 0.042 C = 16.77 pCt. C und 0.053 H<sub>2</sub>O, entspr. 0.0059 H = 2.36 pCt.

Die Brombestimmungen wurden theils nach Carius durch Erhitzen mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber im zugeschmolzenen Rohr, theils nach Kekulé durch Umwandlung des Broms in Bromnatrium mittelst Natriumamalgams ausgeführt.

1) 0.6615 Gr. gaben 1.132 Ag Br = 0.4817 Br = 72.82 pCt. Br.

2) 0.209 Gr. gab 0.355 Gr. Ag Br = 0.151 Br = 72.25 pCt. Br.

Die Formel (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>B verlangt 16.31 C; 2.27 H; 72.51 Br.

	Gefunden.				Berechnet.
	I.	II.	III.	IV.	
C	16.77	16.77	—	—	16.31
H	2.12	2.36	—	—	2.27
Br	—	—	72.82	72.25	72.51.

Lässt man das Allylborat-Hexabromid längere Zeit mit Wasser in Berührung, so zersetzt es sich mit diesem in Borsäure und Dibrompropylalkohol (Allylalkoholdibromid), einen Körper, welchen Markownikoff<sup>2)</sup> und Tollens durch directe Addition von Brom und Allylalkohol darstellten. Die ölige, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit stimmt in allen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit dem von Tollens beschriebenen Körper überein. Er lässt sich mit Wasserdämpfen unzersetzt destilliren, wenn man das Dampfzuleitungsrohr nicht in die Flüssigkeit eintauchen, sondern dicht über derselben münden lässt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 485.

<sup>2)</sup> Zeitschr. Chem. Pharm. 1864, 68.

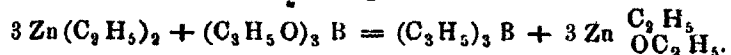
Verbrennung: 0.2555 Gr. gaben  $0.159 \text{ CO}_2 = 0.04336 \text{ C} = 16.97$  pCt. und  $0.0665 \text{ H}_2 \text{ O} = 0.00739 \text{ H} = 2.86$  pCt.

Brombestimmung: 0.641 Gr. gaben  $1.109 \text{ Ag Br} = 0.4719 \text{ Br} = 73.62$  pCt.; die Formel  $\text{C}_3 \text{H}_5 \text{Br}_2 \text{OH}$  fordert  $16.51 \text{ C}; 2.75 \text{ H}; 73.39 \text{ Br}$ .

	Gefunden.	Berechnet.
C	16.97 pCt.	16.51 pCt.
H	2.86 -	2.75 -
Br	73.62 -	73.39 -

#### Einwirkung von Zinkäthyl auf Allylborat.

Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Allylborat hoffte ich Borallyl zu erhalten nach der Gleichung:



Erwärmt man Allylborat mit einer etwa äquivalenten Menge Zinkäthyl in einem Fractionskölbchen, welches durch ein seitlich angebrachtes Glasrohr gleichzeitiges Hindurchleiten von trockenem Kohlendioxid gestattet, einige Zeit auf dem Wasserbade, so wird bald durch schwaches Aufwallen der Flüssigkeit eine mässige Einwirkung wahrnehmbar. Nach Beendigung der Reaction und Abdestilliren im Oelbade unter fortwährendem Zuleiten von  $\text{CO}_2$  hinterblieb schliesslich im Kölbchen ein fester, sehr zinkhaltiger Rückstand, der sich mit Wasser zersetzte und dabei ein brennbares, angezündet nur schwach leuchtendes Gas, vermuthlich Aethan, entwickelte; die Vorlage enthielt eine wasserhelle Flüssigkeit, deren Dampf sich bei gelinder Erwärmung an der Luft von selbst entzündete und mit grüner Flamme brannte. Auch nach mehrfachem Fractioniren war diese Flüssigkeit nicht völlig zinkfrei zu erhalten; eine Analyse ergab einen Gehalt von 3.82 pCt. Zn. Nur einmal gelang es bisher, ein zinkfreies Produkt, ein farbloses, stark lichtbrechendes Liquidum von  $110-120^\circ$  Siedetemperatur darzustellen; die Verbrennungszahlen stimmten jedoch durchaus nicht auf Borallyl, ebenso nicht genügend auf Borglyceryl:

	Borallyl $(\text{C}_3 \text{H}_5)_3 \text{ B}$ fordert:	Borglyceryl $\text{C}_3 \text{H}_5 \text{ B}$ fordert:	Gefunden.
C	80.6 pCt.	69.23 pCt.	68.91 pCt.
H	11.9 -	9.61 -	10.14 -

#### Darstellung von Isobutylborat.

Durch Erhitzen von Isobutylalkohol mit Borsäureanhydrid im zugeschmolzenen Glasrohr auf  $160-170^\circ$  erhält man leicht Isobutylborsäureäther, der schon nach zweimaligem Umdestilliren chemisch rein ist. Er bildet eine wasserhelle, leichtbewegliche, mit grüner Flamme brennende, bei  $212^\circ$  siedende Flüssigkeit, die von Wasser allmählich zersetzt wird.

Verbrennung: 0.200 Gr. gaben 0.459  $\text{CO}_2$  = 0.125 C = 62.5 pCt.  
und 0.2115  $\text{H}_2\text{O}$  = 0.0235 H = 11.75 pCt.

Borbestimmung nach Marignac: 0.532 Gr. gaben 0.0765  $\text{B}_2\text{O}_3$   
= 0.024 B = 4.51 pCt.

Die Formel  $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_3\text{B}$  fordert 62.6 C; 11.74 H; 4.78 B.

	Berechnet.	Gefunden.
C	62.6 pCt.	62.5 pCt.
H	11.74 -	11.75 -
B	4.78 -	4.51 -

#### Einwirkung von Borchlorid auf Benzylalkohol.

Da schon Canizzaro<sup>1)</sup> bald nach Entdeckung des Benzylalkohols beobachtet hatte, dass Borsäureanhydrid und Borfluorid auf jenen nur wasserentziehend wirken und damit Stilben resp. Dibenzyläther bilden, so versuchte ich Benzylborat durch Einleiten von Borchlorid in Benzylalkohol darzustellen. Hierbei entweicht Chlorwasserstoff in Strömen, während ein Theil desselben sich mit Benzylalkohol zu Benzylchlorid umsetzt. Letzteres ging bei der Destillation des Reactionsprodukts aus dem Oelbade zuerst über, während in der Retorte eine braune Masse blieb, welche erst bei hoher Temperatur zum Theil verflüchtigt werden konnte und in der Vorlage erstarrte. Analyse und Schmelzpunkt (50°) erwiesen diesen Körper als Dibenzyl.

0.303 Gr. gaben 1.0225  $\text{CO}_2$  = 0.280 C = 92.41 pCt. und 0.2025  $\text{H}_2\text{O}$   
= 0.0225 H = 7.42 pCt.

Die Formel des Dibenzyls  $(\text{C}_7\text{H}_7)_2$  verlangt 92.31 C; 7.69 H.

	Berechnet.	Gefunden.
C	92.31 pCt.	92.41 pCt.
H	7.69 -	7.42 -
	<u>100.00 pCt.</u>	<u>99.83 pCt.</u>

Ueber das eigenthümliche Verhalten des Borsäureanhydrids zu Caprylalkohol hoffe ich in Kürze Mittheilungen machen zu können.

Leipzig, 6. August 1877.

Phys.-chem. Labor. d. Hrn. Prof. Wiedemann.

#### 420. P. Phillips Bedson: Ueber drei isomere Bromamidophenyl-essigsäuren.

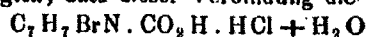
(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 12. August, verlesen in der Sitzung von Herrn Salkowski.)

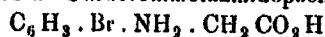
Die Fortsetzung der Untersuchung einiger Phenylessigsäurederivate, über welche ich in dem sechsten Heft dieses Jahrgangs dieser Berichte schon mehrere Angaben machte, hat folgende Resultate ergeben.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. XCH, 113.

Die Parabrommetanitrophenylelessigsäure wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, dadurch entstand eine in Wasser leicht lösliche, krystallinische Doppelverbindung von Zinnchlorür und dem salzsauren Salz der Bromamidophenylelessigsäure. Durch Behandeln dieser Verbindung mit Schwefelwasserstoff wurde das salzsaure Salz der Parabrommetaamidophenylelessigsäure erhalten, welches in weissen, an der Luft sich roth färbenden, rosettenförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Die Analysen zeigten, dass dieser Verbindung die Formel

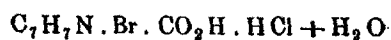


zukommt. Die aus diesem Salz durch Behandeln mit Ammoniak und Essigsäure abgeschiedene Parabrommetaamidophenylelessigsäure

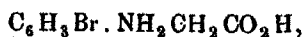


krystallisirt in weissen, an der Luft sich langsam roth färbenden, seidenglänzenden Nadeln, welche in heissem Wasser, Alkohol und Chloroform ziemlich, in Aether aber schwer löslich sind.

Die Säure, die ich in der früheren Mittheilung<sup>1)</sup> als Parabrom-orthonitrophenylelessigsäure bezeichnet habe, gab beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure ebenfalls eine in Wasser leicht lösliche Verbindung von Zinnchlorür und dem salzsauren Salz der zugehörigen Bromamidosäure. Zur Gewinnung des salzsauren Salzes der Säure wurde ebenso verfahren wie bei der Darstellung des gleichen Salzes der oben beschriebenen Parabrommetaamidophenylelessigsäure. Dieses Salz, dessen Formel



durch die Analysen festgestellt wurde, krystallisirt in langen, weissen, sich an der Luft roth färbenden Nadeln, welche löslicher als die Krystalle des salzsauren Salzes der isomeren Säure sind. Die Bromamidophenylelessigsäure



welche wieder aus dem salzsauren Salz durch Behandeln mit Ammoniak und Essigsäure gewonnen wurde, erschien in Form weisser, flacher, prismatischer Nadeln, welche sich an der Luft schnell roth färbten, und bei 167° unter Zersetzung schmolzen. Beim Erhitzen der geschmolzenen Säure zwischen 166—176° resultirte ein nicht sublimirendes, in allen Lösungsmitteln unlösliches Produkt; welches auch durch Einwirkung von  $\text{PCl}_3$  auf die Lösung der Säure in Benzol aber noch nicht in analysirbarem Zustande erhalten wurde.

Bei der Nitrirung der Parabromphenylelessigsäure erhielt ich ausser den bei 114° und 169° schmelzenden Bromnitrosäuren eine Krystallmasse durch Ausziehen der Mutterlauge mit Chloroform, deren Aussehen von dem der beiden anderen Säuren verschieden war. Bei der Reduction dieser Krystallmasse wurde eine Bromamidophenylelessigsäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 580.

gewonnen, welche in braun gefärbten Blättchen krystallisirt und bei 186° schmilzt, also jedenfalls ein drittes Isomeres darstellt. Die Entstehung dieser Säure ist wohl darin begründet, dass die angewandte Bromphenyllessigsäure aus einem Gemisch von zwei isomeren Säuren bestand, eine Annahme, die durch die mittlerweile von Loring Jackson<sup>1)</sup> veröffentlichten Untersuchungen, eine Bestätigung findet.

Die weitere Untersuchung dieser Substanzen wird noch nähere Aufklärung über die Constitution derselben ergeben.

Bonn, den 15. August 1877.

#### 421. Otto Kraft: Ueber Teracrylsäure und diaterpenylsaure Salze.

(Aus der Dissertation des Verfassers.)

(Eingegangen am 18. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Die im Laboratorium des Hrn. R. Fittig begonnene Arbeit über „Teracrylsäure“ (s. diese Berichte X, 521) wurde weiter fortgesetzt. Bei Gelegenheit der Untersuchung der Spaltungsprodukte der Teracrylsäure mit schmelzendem Kalihydrat, machte ich die Beobachtung, dass diese Säure unter gewissen Verhältnissen (unter denen das längere Erhitzen des Kaliumsalzes mit conc. Kalilauge auf dem Wasserbade hervorzuheben ist) sich vollständig ähnlich verhält wie die Isocrotonsäure, indem sie sich wie diese unter obigen Bedingungen in eine isomere Säure umwandelt. Dieselbe riecht in nicht zu verdünntem Zustand schwach nach Cymol und liefert ein in zolllangen Nadeln krystallisirendes Calciumsalz, das in heissem Wasser schwerer löslich ist, als in kaltem. Bringt man eine gesättigte Lösung dieses Salzes im zugeschmolzenen Rohr in Wasser von 60—70°, so scheidet sich fast momentan ein grosser Theil des Salzes aus. Beim Erkalten findet wieder, wenn auch nicht ganz vollständig, Lösung statt.

Schon beim Eindampfen der wässrigen Lösung auf dem Wasserbade zeigt sich eine Abscheidung des Salzes in fettglänzenden Blättchen. Sowohl das in der Hitze abgeschiedene, als auch das schön krystallisirte Calciumsalz wurden der Analyse unterworfen. Für die Formel:

	$C_7 H_{11} O_2$	$C_7 H_{11} O_2$	}	Ca.
	Berechnet.			Gefunden.
Ca	13.60 pCt.			13.27 13.58 pCt.

Das Silbersalz konnte in krystallisirtem Zustand nicht erhalten werden. Bei dem Schmelzen des Kaliumsalzes mit Kalihydrat wurden 2 Säuren erhalten, von denen die eine sich als Ameisensäure erwies;

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1209.

die andere konnte aus Mangel an Substanz nicht weiter untersucht werden.

Hempel giebt an (Ann. 180, 81), dass er ein dem diaterebin-sauren Barium analoges diaterpenylsaurer Barium nicht hätte erhalten können, da sich dasselbe beim Eindampfen unter Bildung von kohlen-saurem Baryt in das saure Salz zersetzte. Er fand bei der Analyse 11 pCt. Barium zu wenig.

Um ein diaterpenylsaurer Silber darzustellen, wiederholte ich den Versuch und fand, dass die Salze der „Diaterepenylsäure“ sehr be-ständig sind.

Ich löste 3 Gr. reiner Terpenylsäure in wenig Wasser, setzte in der Wärme einen Ueberschuss von Barythydrat hinzu, leitete durch die kochende Flüssigkeit  $\frac{1}{2}$  Stunde lang Kohlensäure und filtrirte den kohlen-sauren Baryt ab. Das Filtrat theilte ich in zwei Theile.

Die eine Hälfte wurde in der Kälte mit Silbernitrat versetzt. Es entstand sofort ein weisser, käsiger Niederschlag. Derselbe wurde gewaschen und bei 100° getrocknet. Bei dieser Temperatur bräunt er sich nur wenig und bleibt als eine harte Masse zurück.

Die Analyse ergab die Formel für ein diaterpenylsaurer Silber

		$C_8 H_{13} Ag_2 O_5$
	Berechnet.	Gefunden.
Ag	53.46 pCt.	53.47 pCt. bei 0.763 Substanz.

Der diaterpenylsaurer Aethyläther, erhalten durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl, riecht in der Wärme eigenthümlich, bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht und ist dann fest.

Die andere Hälfte des Filtrats wurde auf dem Wasserbade ein-gedampft, die Flüssigkeit trübte sich und es entstand ein weisser Niederschlag. Derselbe wurde abfiltrirt und die Lösung weiter ein-gedampft, wobei sich dicke Krystalle abschieden, die durchaus keinen kohlen-sauren Baryt enthielten. Dieselben wurden in Wasser wieder aufgelöst, mit der neutralreagirenden Mutterlauge vereinigt und ins Vacuum über Schwefelsäure gebracht. Nach einigen Tagen schieden sich zum Theil schön gruppirte Nadelchen ab, die anfangs bei 100° später bei 130° getrocknet, annähernd den Bariumgehalt des „Diaterepenyl-sauren Bariums“ zeigten.

		Berechnet für $C_8 H_{13} BaO_5$	Gefunden.
Ba	42.15 pCt.	41.57 pCt.	

Während des Trocknens von 100 — 130° verlor das Salz ein Mol. Krystallwasser.

Die neutrale Mutterlauge brachte ich im zugeschmolzenen Rohr in Wasser von 90 — 95°, wobei Abscheidung des diaterpenyl-sauren Bariums (theilweise in Nadelchen, die sich beim Erkalten fast ganz



wieder auflösen) stattfand. Es ist somit das Verhalten während des Eindampfens erklärt.

Sodann möchte ich noch erwähnen, dass ich bei der Oxydation des Terpentins mit saurem chromsauren Kalium und Schwefelsäure ausser Terephtalsäure noch eine andere Säure, mit Eigenschaften ähnlich denen der Isophtalsäure, gefunden habe. Es war nicht möglich sie von der Terephtalsäure zu trennen.

Die zwei Säuren entstehen gleich zu Anfang der Reaction im Oxydationskolben und bilden mit Chromoxyd einen festen, grünlichen, harzigen Körper, der auf dem Oxydationsgemisch schwimmt.

Auffallend ist es, dass die Terephtalsäure, wenn sie mit der oben genannten Säure gemengt ist, sich z. B. in Methylalkohol in nicht unbedeutlicher Menge mit auflöst, wie dies bei der Darstellung des Methyläthers zu beobachten war.

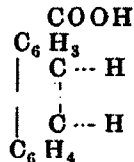
Zürich, den 15. August 1877.

**422. F. R. Japp und G. Schultz: Ueber Phenanthrencarbonsäure.**  
(Eingegangen am 20. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Das von uns benutzte Ausgangsmaterial war ein mehrmals aus Alkohol umkrystallisiertes Phenanthrenpräparat, welches nur noch geringe Mengen von Anthracen enthielt. Es wurde zunächst durch längeres Erhitzen mit dem gleichen Gewichte conc. Schwefelsäure bei 100° in die Monosulfosäure und diese in ihr Kalksalz verwandelt.

Auf die bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenanthren entstehenden Nebenprodukte werden wir bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen.

Das phenanthrensulfo-saure Calcium konnten wir durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol leicht von seinen Beimengungen befreien. Durch Destillation des daraus dargestellten Kaliumsalzes mit Blutlaugensalz erhielten wir ein ölförmiges theilweise erstarrendes Nitril, welches wir mit alkoholischem Kali verseiften. Nach dem Aufhören der Ammoniakentwicklung konnte aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure eine Säure in weissen, voluminösen Flocken ausgefällt werden, die sich als die erwartete Phenanthrencarbonsäure



erwies.

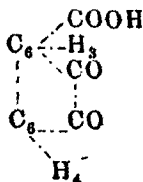
0.3058 Gr. Substanz gaben 0.9084 CO<sub>2</sub> und 0.1220 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> .		Gefunden.
C <sub>15</sub>	180	81.08	81.00
H <sub>10</sub>	10	4.50	4.41
O <sub>2</sub>	32	14.41	—
	222	99.99	

Die Säure ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig und schmilzt bei 260°. Sie sublimirt unter theilweiser Verkohlung und Bildung von Phenanthren in grossen, baumförmig verzweigten Nadeln. Die Salze der Alkalien sind leicht löslich in Wasser. Das in heissem Wasser leicht lösliche Bariumsalz krystallisirt beim Erkalten in schönen, büschelförmig gruppirten Nadeln, deren Analyse zu der Formel (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>.COO)<sub>2</sub>Ba + 2H<sub>2</sub>O führte.

Bei der Destillation der Säure mit Natronkalk entstand Phenanthren, welches durch seinen Schmelzpunkt und daraus gewonnenes Phenanthrenchinon leicht nachgewiesen werden konnte. Anthracen aus etwa beigemengter Anthracencarbonsäure war nicht vorhanden.

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig wird die Phenanthrencarbonsäure in Phenanthrenchinoncarbonsäure



verwandelt.

Diese interessante Säure besitzt die Farbe des Phenanthrenchinons, kann jedoch durch seine Löslichkeit in kalter Sodalösung leicht von letzterem unterschieden werden. Da sie ferner in saurem schwefligsauren Natrium löslich ist, so ist die Trennung von bei der Oxydation unverändert gebliebener Phenanthrencarbonsäure leicht zu erzielen. Ihr Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden, da er über 315° liegt.

Eine Analyse lieferte folgende Resultate:

0.3436 gr. Substanz geben 0.8969 CO<sub>2</sub> und 0.1028 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> .		Gefunden.
C <sub>15</sub>	180	71.43	71.19
H <sub>8</sub>	8	3.17	3.32
O <sub>4</sub>	64	25.40	—
	252	100.00	

Ueber die nähere Untersuchung der oben angeführten Verbindungen<sup>1)</sup>, namentlich ihrer weiteren Oxydationsprodukte hoffen wir bald ausführlichere Mittheilungen machen zu können.

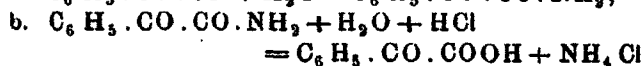
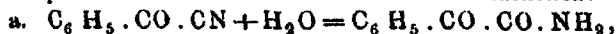
423. L. Claisen: Untersuchungen über organische Säurecyanide.  
III. Mittheilung.

(Aus dem chemischen Institut zu Bonn.)

(Eingegangen am 28. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Die Amide der Phenylglyoxalsäure.

In meiner ersten Mittheilung<sup>2)</sup> über die Einwirkung concentrirter wässriger Salzsäure auf Cyanbenzoyl sprach ich die Absicht aus, die einzelnen Phasen dieses Processes und die dabei entstehenden amidartigen Zwischenprodukte einem eingehenderen Studium zu unterwerfen. Damals schon hob ich hervor, dass man bei dieser Reaction wesentlich zwei Stadien zu unterscheiden habe, einmal die allmähliche Auflösung des Benzoylcyanids in der Salzsäure zu einer klaren, kaum gefärbten Flüssigkeit und weiterhin die Abscheidung von Salmiak und Phenylglyoxalsäure aus dieser Lösung. Offenbar geht hier der Bildung der Säure die des zugehörigen Amids voraus, so dass erstere als das Endprodukt zweier successive verlaufenden Reactionen:



aufzufassen ist.

In der That erhält man ein Zwischenprodukt von angegebener Zusammensetzung stets in ziemlicher Menge bei der Bereitung der Phenylglyoxalsäure. Löst man nämlich die rohe Säure, so wie sie dem Reactionsprodukt von Cyanbenzoyl und concentrirter Salzsäure durch Ausschütteln von Aether entzogen wurde, in wässrigem kohlensauren Kali und schüttelt abermals mit Aether aus, so hinterbleibt bei dem Verdunsten dieses letzteren ein schön krystallisirendes, leicht in Aether und Alkohol, schwieriger in Wasser lösliches Produkt, das sich beim Erwärmen mit Natronlauge unter Ammoniakentwicklung rasch in phenylglyoxalsaures Salz umwandelt. — Ein von diesem in seinen Eigenschaften durchaus abweichendes Produkt wurde mehrfach erhalten, als ich zu dem erwähnten rohen Gemisch von Säure und Amid einen beträchtlichen Ueberschuss kohlensauren Kalis hinzufügte;

<sup>1)</sup> Liebermann und G. v. Rath (diese Ber. VIII, 246, Anm.) scheinen schon bereits vor einigen Jahren eine Phenanthroncarbonsäure unter Händen gehabt zu haben, jedoch gaben sie an, dass dieselbe bei der Oxydation Phenanthrenchinon liefere.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 429.

in diesem Falle trübte sich die anfangs klare Lösung und sonderte allmählich einen weissen, krystallinischen Niederschlag ab, der sich nicht mit Aether ausschütteln liess, daher abfiltrirt und mit Wasser und Aether gewaschen wurde. In letztgenannten Mitteln kaum löslich, wurde er leicht von verdünnter Natronlauge aufgenommen, entwickelte beim Erwärmen damit reichlich Ammoniak und verwandelte sich in phenylglyoxalsaures Natrium, aus welchem die freie Säure mit allen früher beschriebenen Eigenschaften isolirt werden konnte.

In der Erwartung, die hier als Nebenprodukte erhaltenen Amide in grösserer Menge und sogleich frei von Phenylglyoxalsäure zu gewinnen, liess ich nun abermals Salzsäure auf Cyanbenzoyl einwirken, die Reaction in dem Momente unterbrechend, sobald völlige Lösung des Cyanids eingetreten war. Verarbeitet man das Cyanbenzoyl in Portionen von 10 Gr. (auf die doppelte Menge rauchender Salzsäure von 1.19 spec. Gew.), so ist bei häufig wiederholtem Durchschütteln, diese Lösung in etwa 12 Stunden beendet; man giesst die klare, salzsaure Flüssigkeit in Wasser, filtrirt von der ausgeschiedenen, aus feinen, weissen Prismen bestehenden, noch nach unzersetztem Cyanbenzoyl riechenden Krystallmasse ab und trocknet dieselbe auf porösen Platten. Beträchtliche Mengen des Amids sind noch in der abfiltrirten Lösung enthalten und können derselben durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden, nicht aber durch Eindampfen. Im letzteren Falle trübt sich die Flüssigkeit bei einer bestimmten Concentration und scheidet alsdann beim Erkalten ölformige Phenylglyoxalsäure nebst etwas Benzoesäure ab, während die überstehende wässrige Lösung Salmiak enthält. — Einfacher noch gewinnt man das Amid, indem man die salzsaure Lösung sogleich in Aether giesst, gut durchschüttelt, die beiden Schichten trennt und den Aether verdunstet; die Verbindung bleibt dann in Form schöner, klarer, an der Glaswandung anliegender Prismen zurück.

Zur völligen Reinigung krystallisirt man die Verbindung noch aus heissem Schwefelkohlenstoff um, aus welchem sie sich beim Erkalten in feinen, flachen, meist concentrisch gruppirten Prismen wieder abscheidet. Eine Reihe genau stimmender Analysen ergab für sie die Formel  $C_8H_7NO_3$ , entsprechend der Zusammensetzung des Phenylglyoxalsäureamids:  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ .

Die Verbindung — ich bezeichne sie zur Unterscheidung von den gleich zu beschreibenden Isomeren als  $\alpha$ -Amid — zeigt folgende Eigenschaften. Sie schmilzt bei  $90-91^\circ$ , löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, langsam aber vollständig auch in Wasser und besitzt einen eigenthümlich scharfen, schwach bitteren Geschmack. Verdünnten Alkalilauge gegenüber spielt sie die Rolle einer schwachen Säure, d. h. sie löst sich ohne Ammoniakentwicklung schon in der Kälte spielend leicht darin auf und fällt auf Zusatz einer

Säure wieder aus. Ammoniak tritt erst bei Erwärmen der alkalischen Lösung auf; säuert man nunmehr an und schüttelt mit Aether aus, so hinterbleibt nach dem Verdunsten desselben eine anfangs ölarartige, im Exsiccator erstarrende Masse, die sich durch Schmelzpunkt, leichte Löslichkeit in Wasser und Zerfliesslichkeit an feuchter Luft als identisch mit der früher beschriebenen Phenylglyoxalsäure erweist.

Wie eben erwähnt, fällen Säuren aus der alkoholischen Lösung das Amid wieder aus, aber nicht in unverändertem Zustande. Und zwar sind die hierbei entstehenden Produkte auch unter sich wiederum verschieden, je nachdem sie durch Einleiten von Kohlensäure oder durch Zusatz einer stärkeren Säure abgeschieden werden.

Leitet man in die alkalische Lösung einen andauernden Strom von Kohlensäure, so fällt ein weisser, krystallinischer, aus feinen, flachen, fast tafelförmigen Prismen bestehender Niederschlag. Die Analyse der erst mit Wasser, dann mit Aether gewaschenen und im Exsiccator getrockneten Substanz ergibt völlige Uebereinstimmung mit der für das  $\alpha$ -Amid gefundenen Formel  $C_8H_7NO_2$ . In seinen Eigenschaften weicht dieses  $\beta$ -Amid wesentlich von dem erstbeschriebenen Isomeren ab; es schmilzt schon bei  $64-65^\circ$ , ist wenig löslich in kaltem Wasser, kaum in Aether, leicht in Alkohol; concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit intensiv gelber Färbung auf.

Lässt man dagegen die alkoholische Lösung des  $\alpha$ -Amids in überschüssige, verdünnte Salzsäure eintropfen, so scheidet sich ein schneeweisser, pulveriger Niederschlag ab, der sich hauptsächlich durch seinen bei  $130^\circ$  liegenden Schmelzpunkt von dem  $\beta$ -Amid unterscheidet, in seiner Zusammensetzung  $C_8H_7NO_2$ , jedoch mit demselben übereinstimmt. Dieses dritte Isomere —  $\gamma$ -Amid — stellt nach dem Auswaschen mit Aether und Wasser ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver dar, das sich kaum in Aether, Benzol und Chloroform löst, leicht dagegen von Alkohol aufgenommen wird und sich in feinen, büschelförmig vereinigten Prismen daraus wieder abscheidet. Aus der heiss gesättigten, wässerigen Lösung krystallisiren erst nach einiger Zeit hübsch ausgebildete, vierseitige Täfelchen wieder heraus. Gegen concentrirte Schwefelsäure zeigt es das charakteristische Verhalten des  $\beta$ -Amids. In letzteres lässt es sich übrigens leicht wieder zurückverwandeln, indem man in die alkalische Lösung Kohlensäure einleitet; der hierbei entstehende krystallinische Niederschlag zeigt alle Eigenschaften des oben beschriebenen  $\beta$ -Amids.

Erst ein eingehenderes Studium dieser Körper kann lehren, ob die beobachteten Verschiedenheiten auf Polymerie oder auf chemische Isomerie im engeren Sinne oder endlich auf sogenannte physikalische Isomerie zurückzuführen sind. Jedenfalls gewinnt angesichts dieser Isomerieverhältnisse die von Hübner und Buchka behauptete, seitdem allerdings nicht weiter bestätigte Existenz einer mit der Phenyl-

glyoxalsäure gleich zusammengesetzten „Phenoxyssäure“ ein ernstes Interesse. Da diese Säure durch weitere Zersetzung eines intermediären amidartigen Produktes  $C_{10}H_{12}N_2O_3$  erhalten worden war, so glaubte ich mich zunächst versichern zu müssen, ob nicht das eine oder andere der oben beschriebenen Amide sich in „Phenoxyssäure“ würde umwandeln lassen. Dass das  $\alpha$ -Amid bei Behandeln mit Alkalien nur Salze der gewöhnlichen Phenylglyoxalsäure liefert, wurde schon erwähnt. Nicht anders verhalten sich die beiden isomeren Amide. Erwärmt man sie mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des ammoniakalischen Geruches, so entzieht Aether der angesäuerten Lösung eine Säure, die sich in keiner Hinsicht von der aus dem  $\alpha$ -Amid, wie aus dem Cyanbenzoyl direct dargestellten Phenylglyoxalsäure unterscheidet; höher schmelzende Säuren — die „Phenoxyssäure“ soll bei  $111^\circ$  schmelzen — konnten auch nicht spurenweise nachgewiesen werden.

Ein Versuch, das Amid der Phenylglyoxalsäure aus dem Aethyläther durch Behandeln mit Ammoniak zu gewinnen, lieferte weniger glatte Resultate. Eine Mischung dieses Aethers mit concentrirtem wässrigem Ammoniak (von 0.9 spec. Gew.) erstarrt nach kurzer Zeit unter gelinder Erwärmung zu einer weissen Masse; Aether entzieht derselben einen Körper, der in seinen Eigenschaften wesentlich mit dem  $\alpha$ -Amid übereinstimmt; das in Aether Unlösliche, dessen Menge namentlich bei längerem Stehen der Mischung sehr beträchtlich ist, scheint ein Gemisch des bei  $64-65^\circ$  schmelzenden Amides mit noch anderen Produkten zu sein, deren Trennung mir bisher noch nicht gelungen ist.

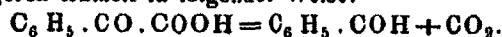
Trockene Salzsäure scheint nicht oder nur schwierig auf Benzoylcyanid einzuwirken; eine mit Salzsäure gesättigte Lösung desselben in wasserfreiem Aether erwies sich selbst nach mehrwöchentlichem Stehen als unverändert.

Im Anschluss an vorstehende Mittheilung will ich auch noch in Kürze das Verhalten der Phenylglyoxalsäure bei der trockenen Destillation erwähnen. Bei einem in kleinerem Massstabe angestellten, schon früher besprochenen Versuche hatte ich das Auftreten von Kohlensäure und starken Geruch nach Bittermandelöl beobachtet; da die Masse aber sogleich wieder krystallinisch erstarrte, glaubte ich diese Zersetzung nur als eine partielle und die Säure im Wesentlichen als unzersetzt destillirbar betrachten zu dürfen. Genauere Versuche haben gezeigt, dass dieses nicht der Fall ist; als etwa 30 Gr. der Säure einer raschen Destillation unterworfen wurden, ging — wesentlich bei  $200-250^\circ$  — unter lebhafter Gasentwicklung eine zum grössten Theil schon im Kühlrohr erstarrende, mit einem benzaldehydartig riechenden Oele imprägnirte, gelbliche Krystallmasse über; durch Ab-

pressen von anhaftendem Oele befreit, schmelzen die nunmehr rein weissen Krystalle bei 119 — 120°; sie sublimirten, ohne einen Rückstand zu hinterlassen und ohne Aenderung des Schmelzpunktes in flachen Prismen, waren also reine Benzoëssäure. Demnach zersetzt sich die Säure bei der Destillation vollständig, grösstentheils nach der Gleichung:



zum geringeren Antheil in folgender Weise:



Ich gedenke neben dem weiteren Studium der Umsetzungsprodukte des Cyanbenzoyls auch die Untersuchung anderer Säurecyanide in Angriff zu nehmen; vielleicht dass es gelingt, durch Umwandlung des Cyanacetyls in die zugehörige Ketonsäure  $CH_3 \cdot CO \cdot COOH$  die in jüngster Zeit wieder lebhaft debattirte Frage nach der Constitution der Brenztraubensäure in endgültiger Weise zu entscheiden.

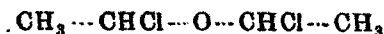
Bonn, August 1877.

#### 424. Fr. Kessel: Ueber gebromte Aethyläther.

(Eingegangen am 29. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Von den Halogensubstitutionsprodukten des Aethyläthers kennt man bekanntlich nur die des Chlors, während Brom- und Jodsubstitutionsprodukte bis jetzt noch nicht bekannt geworden sind. Die Chlorbromoxethose, die durch Regnault und Malagutti aus dem Perchloräther<sup>1)</sup> erhalten wurde, kann als Chlorbromäther  $C_4 Cl_2 Br_4 O$  angesehen werden. Löwig<sup>2)</sup> hat bei der Einwirkung von Brom auf Aethyläther bei gewöhnlicher Temperatur als hauptsächlichste Reaktionsprodukte: Bromal und einen Körper, den er schweren Bromäther nennt, erhalten. Löwig liess es dahingestellt, ob letzterer ein einheitlicher Körper oder Gemenge mehrerer gebromter Produkte sei. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dieser schwere Bromäther zum grossen Theile aus dem später zu beschreibenden Octabromäther bestanden habe.

Vom Aethylidenoxychlorid



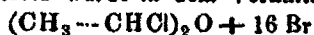
ausgehend, war es zunächst meine Absicht, allen Wasserstoff darin durch Brom zu ersetzen, so zu einem der Chlorbromoxethose ähnlichen Körper zu gelangen und dessen Verhalten in der Hitze zu studiren.

<sup>1)</sup> Annales de Chimie et de Phys. [2] 71. 392. [3] 16. 5.  
Annalen der Chemie 56, 268.

<sup>2)</sup> Poggend. Annalen 36, 551.

Die erhaltenen Resultate waren indess ganz anderer Art, als die erwarteten.

Aethylidenoxychlorid wurde in dem Verhältniss von



in Röhren eingeschlossen und je 10 Stunden auf  $100^\circ$ ,  $150 - 190^\circ$ ,  $190 - 210^\circ$ , bis sich eintretende Verkohlung zeigte, erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurde zur Vermeidung des Springens der Röhren das sich entwickelnde Gemenge von Chlor- und Bromwasserstoff entweichen gelassen. Das durch längeres Durchleiten eines Kohlensäurestromes bei  $100^\circ$  von überschüssigem Brom und Bromwasserstoff befreite syrupförmige Reaktionsprodukt liess sich durch einmalige Destillation in annähernd 3 Fractionen zerlegen.

$130 - 190^\circ$ ,  $190 - 240^\circ$ , (langsamste Steigung)  $240 - 280^\circ$ , darüber hinaus ging nichts mehr über. Nur die Fraction  $190 - 240^\circ$  erstarrte nach längerem Verweilen in einer Kältemischung zu grossen, perlmutterglänzenden Krystallblättern.

Aus der niedrigsten Fraction liess sich durch wiederholtes Destilliren bei vermindertem Drucke ein Körper  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}$ , ein Octabromäther, isoliren. Derselbe stellt eine dickliche, schweissartig riechende, an der Luft kaum rauchende Flüssigkeit dar. Er ist unlöslich in  $\text{H}_2\text{O}$ , zersetzt sich jedoch damit beim Stehen, rascher beim Erhitzen.

Dass dieser Körper chlorfrei war, ergab sich ausser seinem Verhalten gegen conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  (das vorgelegte Wasser enthielt viel Brom, jedoch keine Spur von  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , herrührendes Chrom) und aus einer indirekten Brombestimmung. 1.8418 geschmolzene Silberhaloidverbindung, erhalten durch Erhitzen der Substanz mit  $\text{NO}_3\text{H}$  und  $\text{AgNO}_3$ , ergaben nach dem Ueberleiten von Chlor bis zum constanten Gewicht 1.3986  $\text{AgCl}$ , folglich enthält das Silberhaloidgemenge:

$$\left( \frac{1.8418 - 1.3986}{44.5} \right) \cdot 188 = \frac{0.443}{44.5} \cdot 188 = 1.872 \text{ Ag Br.}$$

Es lag somit nur Bromsilber vor, der Körper ist mithin chlorfrei.

Eine directe Brombestimmung ergab:

0.7091 Gr. Substanz

1.5109  $\text{Ag Br} = 0.6428 \text{ Br} = 90.65 \text{ pCt. Br.}$

Bei der Elementar-Analyse wurden erhalten aus:

1.0228 Gr. Substanz

I.  $\left. \begin{array}{l} 0.0333 \text{ H}_2\text{O} = 0.0037 \text{ H} = 0.36 \text{ pCt. H} \\ 0.2611 \text{ CO}_2 = 0.0712 \text{ C} = 6.96 \text{ - C.} \end{array} \right\}$

0.8181 Gr. Substanz

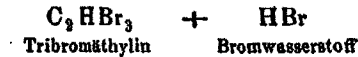
II.  $\left. \begin{array}{l} 0.0266 \text{ H}_2\text{O} = 0.0029 \text{ H} = 0.354 \text{ pCt. H} \\ 0.2089 \text{ CO}_2 = 0.0569 \text{ C} = 6.95 \text{ - C.} \end{array} \right\}$



	für $C_2H_2Br_2O$ ber. sich	gefunden wurden
C	6.80	6.95
H	0.28	0.357
Br	90.65	90.53.

Unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich der Octabromäther beim Destilliren; bei vermindertem Druck dagegen geht er unzersetzt bei  $132-135^\circ$  über (Quecksilberhöhe = 450—470 Mm).

Der erwähnte krystallinische Körper der Mittelfraction hat die Zusammensetzung  $C_2H_2Br_4$ , eines Tetrabromäthers. Er stellte nach dem Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol perlmutterglänzende Schuppen mit verschwommenen Umrissen dar, löst sich leicht in Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff; ist unlöslich in Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $52^\circ$ , sein Siedepunkt bei  $220^\circ$ . Dampfdichtebestimmungen nach der Hofmann'schen Methode scheiterten an dem Umstande, dass bei Temperaturen, wo vollständige Vergasung eintritt, die Dämpfe sich zersetzen und zwar wahrscheinlich zu:



Nach dem Erkalten des Apparates finden sich in der Barometerleere glänzende Krystalle, die den Schmelzpunkt der ursprünglichen Substanz besitzen; dagegen zeigte sich sowohl die Barometerleere, als auch das Quecksilber gänzlich frei von Bromwasserstoff, so dass also beim Abkühlen der Dämpfe Wiedervereinigung zur ursprünglichen Substanz stattgefunden haben muss.

Wiederholte Bestimmungen im Terpentindampf ( $161^\circ$ , mit fast vollständiger Vergasung) ergeben als Mittelzahl

160.0 (bez. auf H),

im Anilindampf ( $187^\circ$ , Vergasung vollständig)

110.0.

Letztere Dichte entspricht nahezu der eines Gemenge von



Die berechnete Dampfdichte für  $C_2H_2Br_4$  ist: 173.0. Die Abwesenheit des Chlors in dem Körper ergab sich ausser dem Verhalten gegen  $Cr_2O_7K_2$  und  $SO_4H_2$ , noch aus folgender quantitativen Bestimmung:

1.0983 Gr. geschmolzenes Silberhaloïd erhalten durch Digestion der Substanz mit Salpetersäure und  $AgNO_3$  bei  $180^\circ$ , ergaben beim Behandeln mit Chlor 0.8218 Gr.  $AgCl$ , somit beträgt das in dem Silberhaloïd anwesende Bromsilber:

$$\left( \frac{1.0983 - 0.8218}{44.5} \right) \cdot 188 = \frac{0.2765 \cdot 188}{44.5} = 1.168 \text{ Ag Br.}$$

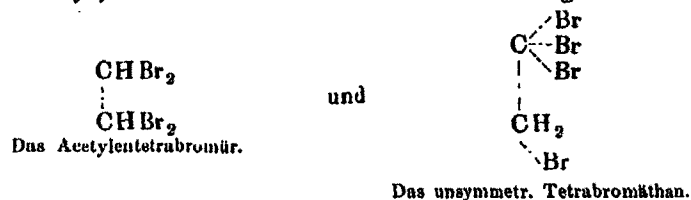
Eine directe Brombestimmung ergab aus 0.3958 Substanz:

$$0.8602 \text{ Ag Br} = 0.3660 \text{ Br} = 92.47 \text{ pCt. Br.}$$

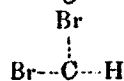
Bei der Elementaranalyse ergaben:

I.	{	0.6007 Gr. Substanz
	{	0.0360 H <sub>2</sub> O = 0.004 H = 0.66 pCt. H
	{	0.157 CO <sub>2</sub> = 0.042 C = 7.12 - C.
II.	{	0.7011 Gr. Substanz
	{	0.0382 H <sub>2</sub> O = 0.0042 H = 0.599 pCt. H
	{	0.1799 CO <sub>2</sub> = 0.049 C = 6.98 - C.
		ber. für C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> gefunden
		C      6.93      7.00
		H      0.57      0.65
		Br     92.48     92.47.

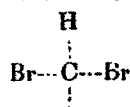
C. Bourgoin hat denselben Körper sowohl früher bei der Einwirkung von Br und Wasser auf Dibrombernsteinsäure <sup>1)</sup> als auch neuerdings mit Reboul bei der Einwirkung von Brom und Wasser auf normale Pyroweinsäure <sup>2)</sup> erhalten. Er giebt für denselben den Schmelzpunkt 54—55° und den Siedepunkt 206° an. Bourgoin hält dies Tetrabromäthan nicht für das unsymmetrische CBr<sub>3</sub>---CH<sub>2</sub>Br und auch nicht für identisch mit dem Acetylentetrabromür, also für ein 3. isomeres Tetrabromäthan. Nach den jetzigen Ansichten über Substitutionsisomere sind selbst unter Berücksichtigen der durch van't Hoff aufgestellten Theorie (La chimie dans l'espace Rotterdam 1875 bei Bazendyk) vom Tetrabromäthan nur 2 Isomere möglich:



Bourgoin glaubt die Verschiedenheit des Acetylentetrabromürs von dem bei 54—55° schmelzenden Tetrabromäthans bedingt durch die relative Stellung der Brom- und Wasserstoffatome an demselben Kohlenstoffatom. Während nach ihm in dem Acetylentetrabromür den Wasserstoffatomen die Stellung



zukommt, wäre im anderen Falle die Stellung



<sup>1)</sup> Annales de Chimie et de Phys. 5 sér. II, 227.

<sup>2)</sup> Bull. de la soc., Chim. de Paris No. 8. Tome XXVII, 848.

Dass eine derartige Auffassung von Isomerien Begründung entbehrt, geht schon aus der Thatsache hervor, dass man keine isomeren Methandihalofdisubstitutionsprodukte kennt. (Es existirt z. B. bestimmt, nur ein Dichlormethan.) Ferner müsste, wenn diese Ansicht begründet wäre, im Methylchlorid (Bromid etc.) eines der 3 Wasserstoffatome einen besonderen Charakter haben, was jedoch durch die Thatsachen keineswegs bestätigt wird (siehe v. Hoff l. c.).

Wegen des Näheren muss ich auf eine demnächst in den Annalen der Chemie erscheinende, ausführlichere Abhandlung verweisen.

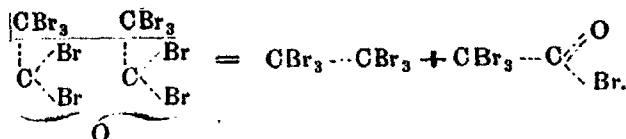
Aus der höchsten Fraction (240—280°) liess sich durch anhaltendes Fractioniren kein constantes Produkt erzielen. Lässt man jedoch das nach wiederholtem Destilliren Uebergange mit einigen Tropfen Wasser zusammen stehen, so scheiden sich nach einigen Tagen innerhalb der wässrigen Flüssigkeit tafelförmige Krystalle mit schiefen Endflächen aus, die in Wasser löslich sind. Der Schmelzpunkt 129.5, Bromgehalt und das qualitative Verhalten lassen die Substanz leicht als Tribromessigsäure erkennen.

Eine Brombestimmung ergab aus 0.342 Gr. Substanz

$$0.6479 \text{ Ag Br} = 0.2757 \text{ Br} = 80.61 \text{ pCt. Br.}$$

Tribromessigsäure schmilzt bei 130° und enthält 80.80 pCt. Br.

Diese Tribromessigsäure entsteht jedenfalls durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$  auf Tribromacetylbromür, welches seinerseits ein Zersetzungsprodukt des in der höchsten Fraction enthaltenen Perbromäthers beim Erhitzen (Destilliren) ist:



Diese Erklärungsweise des Entstehens der Tribromessigsäure findet eine wesentliche Stütze in dem analogen Verhalten des Perchloräthers, sowie in dem Umstande, dass man um so grössere Mengen Tribromessigsäure erhält, je öfter diese Fraction des Rohproduktes destillirt wird.

Leider ist es mir nicht gelungen, aus den nach dem Zersetzen mit Wasser bleibenden öligen Tropfen, da ihre Menge zu gering war, das  $\text{CBr}_3 \cdots \text{CBr}_3$  zu isoliren.

Lässt man Brom in offenen Gefässen bei 100° im Verhältniss von  $(\text{CH}_3 \cdots \text{CHCl})_2\text{O} + 4 \text{ Br}$

auf Aethylidenoxychlorid einwirken, so erhält man nach dem Verschwinden allen Broms und Erwärmen des Reactionsproduktes im

Wasserbade unter fortwährendem Durchleiten eines Kohlensäurestromes (so lange noch Brom und BrH entweichen) eine syrupförmige, schwachgelbliche Flüssigkeit, die an der Luft raucht, beim Destilliren und mit Wasser sich allmählig zersetzt.

Der Körper ist, wie aus seinem Verhalten gegen  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  und  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , sowie aus einer quantitativen Bestimmung hervorgeht, chlorfrei.

0.8218 Gr. Substanz gaben 1.5348 Gr. Silberhaloid. Hieraus wurden erhalten 1.1592 Gr. AgCl, folglich enthielt das Silberhaloid:

$$\frac{(1.5348 - 1.1592) \cdot 188}{44.5} = \frac{0.3756 \cdot 188}{44.5} = 1.586 \text{ Gr. Ag Br.}$$

Das Silberhaloid bestand somit ganz aus Bromsilber.

Die gefundene Bromsilbermenge entspricht einem Bromgehalt von 82.13 pCt. in der ursprünglichen Substanz.

Bei einer directen Brombestimmung in Substanz, die 5 Stunden lang im Wasserbade behandelt war, wurden folgende Werthe erhalten:

0.7421 Gr. Substanz gaben 1.4196 AgBr = 0.6040 Br = 81.39 pCt. Br. Die Mittelzahl aus beiden Brombestimmungen beträgt 81.76 pCt. Br.

Die Elementaranalyse des nur 2 Stunden im Wasserbade behandelten Produktes ergab:

$$\text{I. } \begin{cases} \text{angewandte Substanz 0.8371.} \\ 0.1480 \text{ H}_2\text{O} = 0.0164 \text{ H} = 1.96 \text{ pCt. H.} \\ 0.3721 \text{ CO}_2 = 0.1015 \text{ C} = 12.12 \text{ - C.} \end{cases}$$

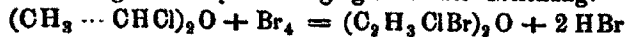
$$\text{II. } \begin{cases} \text{angewandte Substanz 0.9402.} \\ 0.1595 \text{ H}_2\text{O} = 0.0177 \text{ H} = 1.88 \text{ pCt. H.} \\ 0.4431 \text{ CO}_2 = 0.1208 \text{ C} = 12.84 \text{ - C.} \end{cases}$$

$\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}$ verlangt:	Gefunden wurden:	
C 12.31	12.12	12.84
H 1.54	1.96	1.88
Br 82.05	82.13	81.39{81.76
O 4.10	—	—

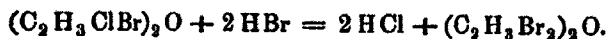
Der Körper ist sonach ein Tetrabromäther.

Produkt I stimmt mit den berechneten Mengen gut überein, während II einen etwas zu hohen Kohlenstoffgehalt zeigt, in Folge eingetretener theilweiser Zersetzung durch zu langes Erhitzen. Es hatte sich gegen Ende des Erwärmens im Wasserbade schwach gebräunt.

Die Bildung des Körpers erfolgt gemäss der Gleichung:



und



Sättigt man das Aethylidenoxychlorid bei Temperaturen, die in der Nähe seines Siedepunktes liegen (115 — 120°), mit Brom, so

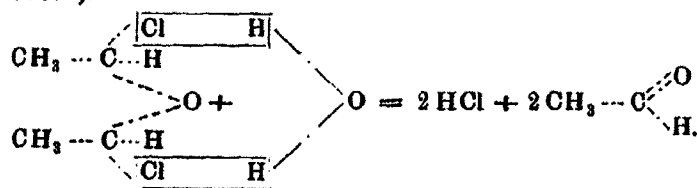
resultirt nach der eben angeführten Weiterbehandlung ganz dasselbe Produkt; wie sich dieses sofort aus einer Brombestimmung und dem ganzen Verhalten des Körpers ergibt.

0.5524 Gr. Substanz gaben 1.0689 AgBr = 0.4549 Br = 82.34 pCt. Br.

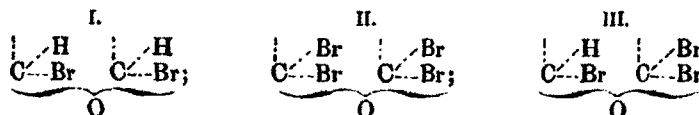
Zur Aufklärung der Stellung der Bromatome in den beiden gebromten Aethern versuchte ich zunächst durch Einwirkung von Zinkäthyl auf den Tetrabromäther einen Tetraäthyläther zu erhalten, welchen ich dann weiter nach der Lieben'schen Methode mit JH u. s. w. zu behandeln gedachte.

Die Einwirkung des Zinkäthyls verläuft ziemlich stürmisch unter massenhafter Bildung kohligter Substanz und einer sehr geringen Menge einer öligen, muskatartig riechenden Flüssigkeit.

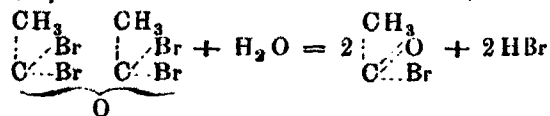
Bessere Resultate erzielte ich durch Zersetzung der beiden gebromten Aether mit Wasser. Vom Aethylidenoxychlorid ist bekannt, dass es sich mit Wasser in Aldehyd und Salzsäure zersetzt (Lieben <sup>1)</sup>, Kessel <sup>2)</sup>).



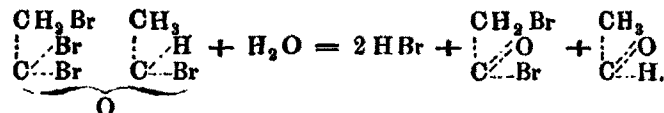
Der Tetrabromäther, der nothwendig 2 Bromatome an Stelle der ursprünglichen Chloratome enthalten muss, wird, je nachdem er den Rest:



enthält, Bromwasserstoffsäure als einzige Säure oder ein Gemenge von Bromwasserstoff und Acetylbromür oder gebromtes Acetylbromür liefern müssen, z. B.:



oder



<sup>1)</sup> Annalen der Chemie 111, 121.

<sup>2)</sup> Ebendas. 175, 50.

Die Acetylbromüre werden durch weitere Zersetzung mit Wasser in die entsprechenden Säuren übergehen.

Ebenso muss für die Stellung der Bromatome im Octabromäther die durch die Zersetzung desselben mit Wasser entstehende Säure entscheidend sein. In beiden Fällen wurde als einzige Säure nur Bromwasserstoff erhalten, wie sich dies sowohl aus dem Verhalten der wässrigen Flüssigkeit beim Destilliren, als auch aus einer Brom- und Natriumbestimmung in dem durch Sättigen eines Theiles der Gesamtdestillate mit NaOH erhaltenen Natriumsalze ergab.

Das Natriumsalz aus der Zersetzung des Tetrabromäthers (bei 120° getrocknet):

0.2171 Gr. Substanz ergaben = 0.1514 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0.049 Na = 22.57 pCt. Na.

0.1483 Gr. Substanz ergaben = 0.2718 Ag Br = 0.1156 Br = 77.95 pCt. Br.

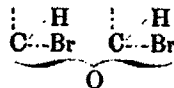
Das Natriumsalz aus der Zersetzung des Octabromäthers bei 120° getrocknet:

0.3158 Gr. Substanz ergaben = 0.2169 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0.0702 Na = 22.23 pCt. Na.

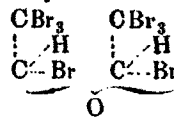
Bromnatrium enthält 22.33 pCt. Na und 77.67 pCt. Br.

Das Natriumsalz bestand in beiden Fällen aus Bromnatrium und war somit aus beiden Aethern als Säure nur Bromwasserstoff gebildet worden.

Durch dieses Verhalten ist in beiden Aethern die Anwesenheit des Restes:



erwiesen; dem Octabromäther muss sonach, da die übrigen 6 Bromatome nur auf die beiden Methylreste vertheilt sein können, die Formel



zukommen. Für den Tetrabromäther sind dagegen noch 2 Ausdrücke möglich:

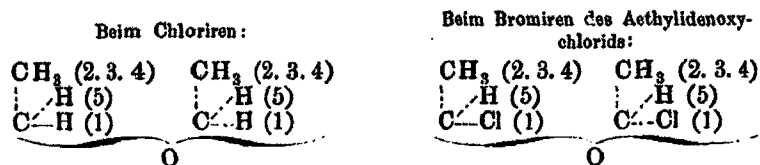


No. I musste unter seinen Zersetzungsprodukten Aldehyd enthalten. Bei der Zersetzung wurden grosse Mengen Wasser angewandt, um den zersetzenden Einfluss der Bromwasserstoffsäure auf den Aldehyd wenigstens theilweise zu verhindern.

Das vorgelegte Absorptionswasser enthielt nach Beendigung der Reaction keine Spur Aldehyd, der sich, wenn überhaupt entstanden, doch wenigstens in Spuren der zersetzenden Wirkung der Bromwasserstoffsäure entzogen haben würde.

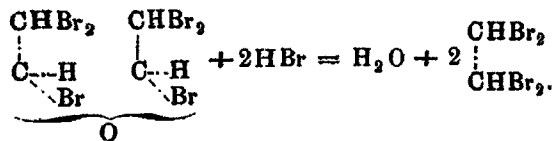
Sonach wäre No. II für den Tetrachloräther der wahrscheinlichste Ausdruck. Hinsichtlich der anderen bei diesen Zersetzungen auftretenden Produkte (bei dem Octabromäther entsteht Bromoform, bei dem Tetrabromäther harzige Produkte und Crotonaldehyd) sowie der Versuche zur Erklärung ihrer Entstehung muss ich auf die ausführlichere, demnächst erscheinende Abhandlung verweisen.

Ich will hier noch bemerken, dass, vom Aethylidenoxychlorid ausgehend, die Reihenfolge der Ersetzung der Wasserstoffatome durch Brom dieselbe ist, wie die durch Chlor beim Chloriren des Aethyläthers. Bezeichnet man die Wasserstoffatome mit Ziffern, so ersieht man, dass in beiden Fällen die Substitution im Sinne der aufsteigenden Zahlen stattfindet:



Während aber beim Chloriren des Aethers erst alle Wasserstoffatome des einen Aethylrestes durch Chlor ersetzt sein müssen, ehe der zweite Aethylrest angetastet wird (Jacobsen<sup>1)</sup>), findet die Ersetzung durch Brom im Aethylidenoxychlorid gleichzeitig in beiden Aethylresten statt.

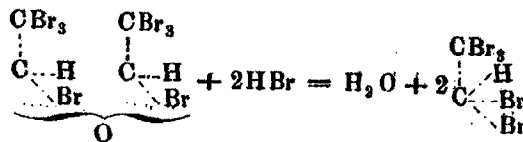
Die Entstehung des Tetrabromäthers würde sich, wenn es mit dem Acetylentetrabromür identisch wäre, einfach erklären lassen durch die Einwirkung von BrH auf einem Hexabromäther.



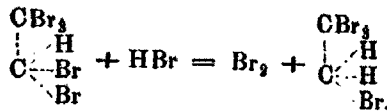
Da jedoch das Bromür das unsymmetrische Tetrabromäther ist, und die gebromten Aether, wie dies aus der Stellung der Bromatome im Tetra- und Octabromäther hervorgeht, sämtlich 2 Bromatome an Stelle der ursprünglichen Chloratome enthalten müssen, so kann es seine Entstehung der Einwirkung des BrH auf den Octabromäther

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 217.

verdanken. In dieser Reaction wird zunächst Pentabromäther entstehen müssen, welcher seinerseits durch  $\text{BrH}$  zu Tetrabromäther reducirt worden wäre:

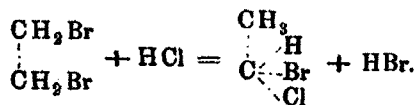


und



Eine etwaige reducirende Wirkung der Bromwasserstoffsäure, ist meines Wissens noch nicht beobachtet.

Ein zweiter möglicher Fall, und wohl auch der wahrscheinlichere, ist der, dass das zunächst aus dem Hexabromäther entstehende Acetylentetrabromür bei der hohen Temperatur und unter Mithilfe der Bromwasserstoffsäure in das unsymmetrische übergeht. Ein ähnlicher Fall ist vom Aethylenbromür bekannt. Dieses geht beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff in Aethylenchlorobromür über:

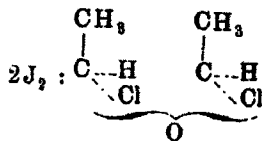


Leiden, Universitäts-Laboratorium.

#### 425. Fr. Kessel: Einwirkung von Jod auf das Aethylidenoxychlorid.

(Eingegangen am 29. Aug.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Lässt man Jod und Aethylidenoxychlorid in dem Verhältniss von:

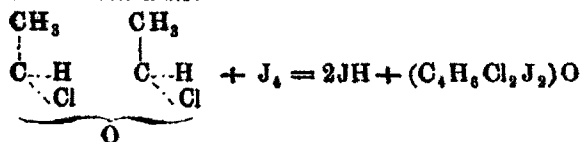


bei  $100^\circ$  in geschlossenen Röhren aufeinander reagiren, so verwandelt sich schon nach einstündigem Erhitzen der Röhreninhalt in eine kohlige Masse, aus der sich durch successive Behandlung mit Aether und verdünnter Natronlauge nur Spuren von Jodoform gewinnen liessen.

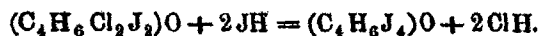
Die beim Oeffnen des Rohres unter sehr starkem Drucke entweichenden Säuredämpfe enthielten keine Spur Jodwasserstoff.



Dieser Umstand beweist, dass auch hier die Reaction in der bei der Einwirkung des Broms auf Aethylidenoxychlorid erwähnten Weise stattgefunden haben muss:



und:



Es muss vorläufig dahin gestellt bleiben, welche weitere Veränderungen der jedenfalls hierbei zunächst entstehende Tetrajodäther erleidet.

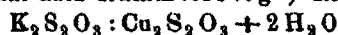
Ich bin gegenwärtig noch damit beschäftigt die Einwirkung anderer Agentien auf Aethylidenoxychlorid zu studiren, worüber ich seinerzeit Bericht erstatten werde.

#### 426. Fr. Kessel: Beitrag zur Kenntniss der Doppelsalze des unterschwefligsauren Kupferoxyduls.

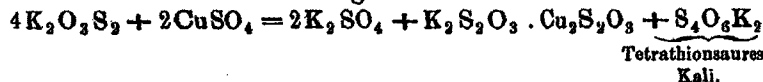
(Eingegangen am 29. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Von den Kupferoxydulsalzen mit Sauerstoffsäuren verdienen die Doppelsalze des unterschwefligsauren Kupferoxyduls mit unterschwefligsauren Alkalien, sowohl ihrer Entstehung als ihrer Eigenschaften wegen, eine besondere Beachtung. Die Natrium- und Kaliumdoppelsalze sind sämmtlich schwere, krystallinische, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Niederschläge, von der Farbe des frisch gefällten und getrockneten chromsauren Bleies. Beim Kochen mit Wasser zersetzten sie sich in schwarzes Schwefelkupfer, schweflige Säure und schwefelsaure Alkalien.

Das Kalisalz hat nach Rammelsberg<sup>1)</sup> die Zusammensetzung:



und entsteht nach der Gleichung:

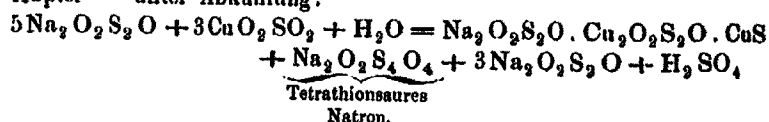


Lenz und Siewert<sup>2)</sup> haben sich eingehender mit dem Studium der Natronverbindungen beschäftigt. Nach Siewert entsteht eine dem Kaliumsalz analog zusammengesetzte Verbindung mit Schwefelkupfer beim Vermischen einer Lösung von  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  mit einem

<sup>1)</sup> Pogg. Annalen 56, 321.

<sup>2)</sup> Pogg. Annalen 56, 323. Annalen d. Chemie u. Pharm. 40, 99. Gmelin Kraut, Handb. 6. Aufl. 3. Band.

Ueberschuss einer Lösung von schwefelsaurem oder essigsaurém Kupfer — unter Abkühlung:



Das Salz scheidet sich in oben erwáhnter Form und Farbe beim Stehen ab.

Zu den merkwürdigen Eigenschaften dieses Salzes gehört jedenfalls die, dass es sich mit kalter concentrirter Salzsäure nach (Siewert, ohne eine Spur schweflige Säure zu entwickeln) zu einer weissen Masse zersetzt, die weder Schwefel noch Chlorkupfer enthält. Dieses Verhalten des Salzes hat mich wiederholt beschäftigt, ohne dass es mir bis jetzt gelungen wäre eine Formel für die Zusammensetzung dieses weissen Salzes aufstellen zu können. Wenn ich trotzdem die erhaltenen analytischen Resultate der Oeffentlichkeit übergebe, so geschieht dies aus dem Grunde, dass bis jetzt über die procentische Zusammensetzung dieser Masse nichts bekannt geworden ist und ich ferner durch qualitative Anhaltspunkte in Stand gesetzt bin, schon jetzt mit ziemlicher Gewissheit sagen zu können, dass in diesem weissen Zersetzungsprodukte eine neue Art unterschwefligsaures Kupferoxydul-Natron vorliegt.

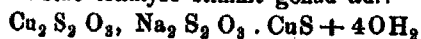
Das als Ausgangsprodukt dienende gelbe Natronsalz habe ich bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

Bei + 10° dargestellt, besitzt es eine dem Siewert'schen Salze (im wasserfreien Zustande) sehr nahe stehende Zusammensetzung. Je niedriger die Temperatur bei seiner Darstellung gehalten wird, desto mehr entfernt es sich von dieser Zusammensetzung.

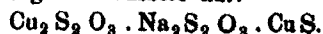
Bei — 10° dargestellt, ändern sich die Verhältnisszahlen vollständig; auch die Farbe ist in diesem Falle nicht mehr hochgelb, sondern fahl-schwefelgelb. Ich lasse die Siewert'schen Zahlen und die von mir erhaltenen Resultate folgen:

Gelbes Salz:		bei + 10°	bei + 0°	bei — 10°	
Siewert					
Na =	8.20	9.08	8.95	18.86 — 18.87	
Cu =	33.47	33.80	33.41	12.94 — 13.01	
S =	28.21	27.55	24.58	22.10 — 22.24	
Br =	12.49	9.44	10.61	19.78.	
wasserfrei berechnet.	Na =	9.37	10.02	10.01	23.52
	Cu =	38.22	37.32	37.35	16.21
	S =	32.23	30.42	27.46	27.73.

Die Siewert'sche Analyse stimmt genau auf:



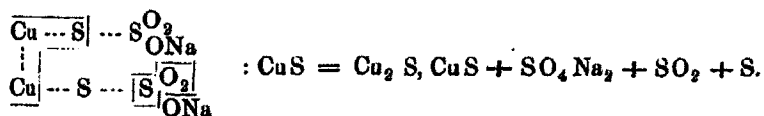
und ebenso nach Abzug des Wassers auf:



Das Atomverhältniss zwischen Na, Cu, S stellte sich in den 4 Salzen, wie folgt:

Siewert	}	Na : Cu : S
		1 : 1.48 : 2.47
bei +10°		1 : 1.35 : 2.18
- 0°		1 : 1.35 : 1.95
- 10°		1 : 0.25 : 0.866
oder annähernd 4Na : Cu <sub>4</sub> : 4S.		

Das weisse Salz habe ich aus dem bei -10° dargestellten gelben Salze in der Weise erhalten, dass ich dasselbe in einem flachen unter 0° abgekühlten Porcellanmörser mit sehr concentrirter, bis -10° abgekühlter Salzsäure zerrieb, bis sich keine gelben Punkte mehr erkennen liessen. Hierauf wurde die weisse Masse mehrmals mit concentrirter ClH von -10° abgespült, die anhaftende ClH durch kalten Alkohol und dieser wieder durch kalten Aether entfernt. Nach dem Trocknen unter der Luftpumpe in Gegenwart von SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> stellte die so behandelte Masse ein vollkommen weisses, sandiges Pulver dar, das sich an trockner Luft unverändert hält; mit feuchter Luft oder in Berührung mit Wasser geht die weisse Farbe durch blau, unter Abscheidung von Schwefelkupfer und Entwicklung von SO<sub>2</sub>, in braun über. Das Salz ist vollständig farblos, löslich in Ammoniak. Die Lösung wird an der Luft langsam blau. In sehr verdünnter, kalt gehaltener Essigsäure ist es in ziemlicher Menge löslich. Die Lösung giebt mit Alkalien einen rothen Niederschlag von Cu<sub>2</sub>O. Von Mineralsäuren, selbst sehr verdünnten, und Wasser wird es zum Theil gelöst, zum Theil unter Abscheidung von CuS zersetzt. In trockenem Zustande mit sehr concentrirter Natronlauge übergossen wird es unter Abscheidung von Cu<sub>2</sub>O roth. Im trockenem Zustande erhitzt, zerzetzt es sich zu CuS, Cu<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> und S; diese Zersetzungsprodukte stimmen mit denen des gelben Siewert'schen Salzes vollständig überein:



Es ergab sich, dass dem weissen Salze, wie zu erwarten, Chlor-natrium beigemischt war.

Das Gemenge bestand aus:

Na	=	21.97 pCt.
Cl	=	7.46 -
S	=	23.25 -
Cu	=	16.71 -
H <sub>2</sub> O	=	3.83 -
O	=	-

Das Chlor konnte jedenfalls nur als Chlornatrium in dem Salze anwesend sein, denn ein Gehalt von Chlorkupfer hätte sich durch das wiederholte Waschen mit concentrirter  $\text{ClH}$ , worin es leicht löslich, aus dem Salze entfernen lassen müssen. Die Anwesenheit des Chlornatriums ergab sich ferner noch aus dem Umstande, dass nach dem Glühen des trocknen Salzes aus dem Glührückstande durch kaltes Wasser Chlornatrium sich ausziehen lässt, während das zurückbleibende Schwefelkupfer sich vollständig chlorfrei erweist. Die Abwesenheit des Schwefels ist durch die vollkommene Löslichkeit des Salzes in Ammoniak erwiesen. Es kann demnach hier von einer zersetzenden Einwirkung der Salzsäure auf das Salz, wie dieses beispielsweise bei  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  und  $\text{HCl}$  der Fall ist, nicht die Rede sein und bleibt also für die Einwirkung der Salzsäure, die auch beim Chlorkupfer gebildet wurde, schliesslich nur die theilweise Ersetzung des Natriums durch Wasserstoff übrig.

Nach Abzug der dem Chlor entsprechenden Chlornatriummenge ergibt sich die procentische Zusammensetzung des Salzes zu:

		wasserfrei (berechnet).
Na	19.55	20.44
S	26.54	27.75
Cu	18.13	18.95
$\text{H}_2\text{O}$	4.36	
O	—	—

Das Atomverhältniss zwischen Na, S, Cu stellte sich in dem wasserfreien Salze annähernd:

$$1 : 1 : 3$$

$$\text{Na} : \text{S} : \text{Cu}$$

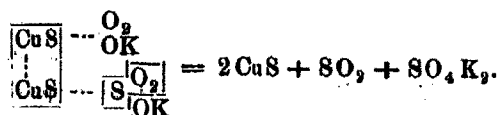
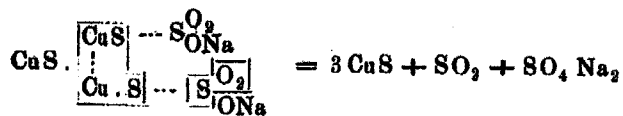
Aus diesem Verhältniss ergibt sich jedoch, dass das gelbe Salz, bei seinem Uebergange in das weisse nicht allein Na, sondern auch S verloren haben muss und zwar beträgt dieser Verlust auf 3 Mol. wasserfreies gelbes Salz nahezu:

$$11 \text{ Na und } 11 \text{ S.}$$

Es ist mir, da sowohl die abgegossene Salzsäure, sowie das Salz vollkommen frei von Schwefelsäure sich erwiesen, zur Zeit noch nicht möglich über die Art der Verbindung in welcher der Schwefel aus dem gelben Salze austritt Aufschlüsse geben zu können.

Gleichzeitig möchte ich hier noch einige Beobachtungen, betreffend die Zersetzungs- und Bildungsweise dieser Salze erwähnen.

Wenn das gelbe Siewert'sche Salz mit Wasser gekocht wird, so erleidet es dieselbe Zersetzung, wie sie von Raunfelsberg für das Kalisalz beobachtet wurde:



So begreiflich diese Art der Zersetzung für das Siewert'sche Salz ist, so unbegreiflich ist die Thatsache, dass beim Kochen des bei  $-10^\circ$  dargestellten Salzes, welches doch sicher mehr als 1 Mol.  $\text{S}_2 \text{O}_3 \text{Na}_2$  auf 1 Mol.  $\text{CuS}_2 \text{O}_3$  enthält, neben  $\text{CuS}$  ebenfalls nur  $\text{SO}_4 \text{Na}_2$  und Spuren freier Schwefelsäure entstehen. Die Flüssigkeit enthält keine Spur unterschwefligsaures Natron mehr.

Das abgeschiedene Schwefelkupfer ist  $\text{CuS}$  und vollständig frei von beigemengtem Schwefel

0.1841 bei  $100^\circ$  getr. Schwefelkupfer ergeben 0.1528  $\text{Cu}_2 \text{S} = 66.26$  pCt.  $\text{Cu}$ .  $\text{CuS}$  verlangt: 66.54 pCt.  $\text{Cu}$ .

Lässt man bei der Zersetzung irgend eines der gelben Salze das Wasser nur  $80^\circ \text{C}$ . erreichen, und sorgt dafür, dass die freiwerdende  $\text{SO}_2 \text{H}_2$  von Zeit zu Zeit durch einen Tropfen Natronlauge neutralisirt wird, so erhält man statt  $\text{CuS}$  ein Gemenge von  $\text{CuS}$  und  $\text{Cu}_2 \text{S}$ , während das Filtrat vom Schwefelkupfer neben schwefelsaurem Natrium bedeutende Mengen von unterschwefligsaurem Natrium enthält.

0.4114 Gr. so erhaltenen bei  $100^\circ$  getrockneten Schwefelkupfers gaben: 0.3698  $\text{Cu}_2 \text{S} = 71.77$  pCt.  $\text{Cu}$ .

$\text{CuS}$  verlangt 66.5 pCt.  $\text{Cu}$

$\text{Cu}_2 \text{S}$  - 79.87 -  $\text{Cu}$

Es unterliegt keinem Zweifel, dass hier ein Gemenge beider Sulfüre vorlag.

Die Trennung der beiden Natronsalze im Filtrat wurde mittelst der Barytsalze bewerkstelligt.

Das lösliche Barytsalz ( $\text{S}_2 \text{O}_3 \text{Ba}$ ) enthält: 6.5 pCt.  $\text{H}_2 \text{O}$  und 51.52 pCt.  $\text{Ba}$ , daraus berechnen sich für das wasserfreie Salz:

55.10 pCt.  $\text{Ba}$ .

$\text{BaS}_2 \text{O}_3$  enthält 55.02 pCt.  $\text{Ba}$  und  $\text{BaS}_2 \text{O}_3 + \text{H}_2 \text{O}$  enthält 51.31 pCt.  $\text{Ba}$  und 6.7 pCt.  $\text{H}_2 \text{O}$ .

• Das dem Barytsalze entsprechende Natronsalz war sonach  $\text{S}_2 \text{O}_3 \text{Na}_2$ .

Die gelben Salze zeigen sonach mit Wasser zwei Arten der Zersetzung: die erst erwähnte beim Kochen und eine Dissociation in die beiden sie zusammensetzenden Salze, wovon das  $\text{Cu}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$  seinerseits sich wieder in  $\text{Cu}_2 \text{S}$  und  $\text{SO}_2$  zersetzt:

und  $\text{Cu}_2 (\text{S}_2 \text{O}_3)_2 \text{Na}_2 = \text{Cu}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 + \text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$

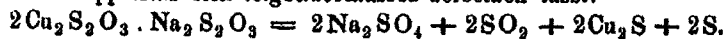
$\text{Cu}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 = \text{Cu}_2 \text{S} + \text{SO}_2$ .

Aus diesem Grunde ist es auch erklärlich, wenn man beim Kochen der Salze mit Wasser neben Schwefelkupfer immer ein schwach sauer reagirendes Filtrat erhalten wird. Es werden natürlich kleine Mengen des Salzes, bevor das Wasser die Siedetemperatur erreicht hat, nur auf die eben angegebene Weise sich zersetzen müssen. Obgleich sich dies im Filtrat leicht durch die saure Reaction verräth, hindert es jedoch die quantitativen Resultate bei den Schwefelkupferbestimmungen nicht. Die Menge  $\text{Cu}_2\text{S}$  und freien Schwefels ist auf jeden Fall eine verschwindend kleine.

Das weisse Salz erleidet beim Kochen mit Wasser ganz dieselbe Zersetzung wie das gelbe. Von der Anwesenheit der unterschwefligen Säure im weissen Salze kann man sich durch Zersetzung desselben (Zerreiben) mit sehr starker alkoholischer Natronlauge überzeugen, wobei das Salz in  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  zersetzt wird. Durch Behandeln mit Wasser lassen sie sich trennen. Die wässerige Lösung giebt mit Kupfervitriollösung aufs Neue einen Niederschlag des gelben Salzes.

Unter die charakteristischen Reactionen der löslichen unterschwefligsauren Salze gehört bekanntlich ihr Verhalten gegen Kupfersalzlösungen beim Kochen. Vielerorts scheint man der Ansicht zu sein, dass der in dieser Reaction entstehende Niederschlag ein Gemenge von  $\text{Cu}_2\text{S}$  und S sei.

Van Renesse<sup>1)</sup> interpretirt diese Reaction in der Weise, dass er das Doppelsalz sich folgendermassen zersetzen lässt:



Wie ich durch quantitative Bestimmungen dargethan, zersetzt sich das gelbe Doppelsalz jedoch unter Abscheidung von  $\text{CuS}$ . Dass das Doppelsalz sofort beim Zusammenbringen beider Lösungen (der gelbe Niederschlag entsteht jedoch nur in conc. Lösungen und beim Stehen) gebildet wird, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man sofort nach dem Mischen der Salzlösungen Natronlauge im Ueberschuss zufügt. Man erhält dann sofort einen Niederschlag von  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Wie ich auch das Verhältniss von  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  zu  $\text{CuSO}_4$  wählte, immer erhielt ich beim Kochen nur  $\text{CuS}$  als Niederschlag. Dem  $\text{CuS}$  ist nur dann freier Schwefel beigemengt und zwar in grosser Menge, wenn man eine Kupfervitriollösung mit einem Ueberschuss von  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ -Lösung kocht.

Ich führe von den vielen ausführlichen Kupferbestimmungen nur die eine an, da sie alle dasselbe Resultat lieferten.

0.3368 Gr. Schwefelkupfer, erhalten bei Anwendung eines Ueberschusses von  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  und mittelst  $\text{CS}_2$  vom freien S befreit, gaben 0.2798  $\text{Cu}_2\text{S} = 66.35$  pCt.  $\text{CuS}$  verlangt 66.5 pCt.

<sup>1)</sup> Maandblad voor natuurwetenschap. 8. Jahrg. 1872—73.

Durch die Bildung des  $\text{CuS}$  ist der Beweis erbracht, dass auch in diesem Falle das Doppelsalz in der von Rammelsberg für das Kalisalz angegebenen Weise zersetzt wird.

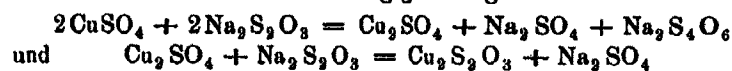
Der freie Schwefel ist, da das  $\text{CuS}$  (wenn mit einem Ueberschuss von  $\text{CuSO}_4$  operirt wurde) stets frei von beigemengtem Schwefel ist, durch freie Schwefelsäure aus überschüssigem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  abgeschieden worden. Seine Menge ist viel zu bedeutend, um den Spuren von Schwefelsäure, die neben  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei der Zersetzung des Doppelsalzes entstehen, allein zugeschrieben werden zu können.

Es wäre somit auch ein indirecter Beweis für das Freiwerden von Schwefelsäure bei der Bildung des Doppelsalzes erbracht.

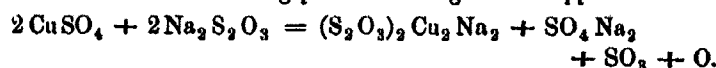
Siewert will sich vom Auftreten der freien Schwefelsäure dadurch überzeugt haben, dass er bei Anwendung von Kupferacetat statt des Sulfates eine sauer reagirende Flüssigkeit erhielt. Dieser Beweis ist auf jeden Fall nicht ausreichend, da das essigsaure Kupfer ebenfalls sauer reagirt.

Auch verlieren durch das Freiwerden von Schwefelsäure Erklärungsweisen, wie sie van Renesse <sup>1)</sup> für die Bildung des Doppelsalzes giebt, ihren Werth, weil dabei dem Auftreten der freien Schwefelsäure nicht Rechnung getragen wird.

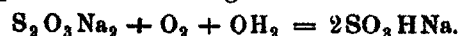
Die Renesse'sche Entstehungsgleichung ist:



Ferner beweist das Auftreten der freien Schwefelsäure noch, dass die erste Phase des Bildungsprocesses des gelben Doppelsalzes:



sein muss. Der hierbei frei werdende Sauerstoff verbindet sich dann mit  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  zu saurem schwefligsauren Natron:



Nach Siewert entsteht jedoch tetrathionsaures Natron als Nebenprodukt. Ich habe mir bei allen Darstellungen des gelben Salzes angelegen sein lassen, mich von der Bildung des Tetrathionats zu überzeugen, habe jedoch stets nur schwefligsaures Salz constatiren können.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

<sup>1)</sup> Loc. cit.

**427. Hermann Kämmerer: Die directe Verbrennung des Stickstoffs als Vorlesungsexperiment.**

(Aus dem chem. Laboratorium der kgl. Industrieschule zu Nürnberg.)  
(Eingegangen am 1. September; verl. in d. Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Taucht man ein etwa 30–40 Cm. langes brennendes Magnesiumband in einen mit Luft gefüllten Cylinder oder eine Flasche von etwa 2 Liter Inhalt, so verbrennt dasselbe darin sehr rasch, und man bemerkt darnach in dem betreffenden Gefässe den intensiven Geruch des Stickstoffdioxydes, nachdem sich das gebildete Magnesiumoxyd abgesetzt hat auch dessen eigenthümliche Färbung. Ausser durch Herumgeben solcher Cylinder lässt sich das gebildete Stickstoffdioxyd auch durch Ausschütteln eines Cylinders mit essigsaurer Lösung von Jodkalium an der von ausgeschiedenem Jod bewirkten Braunfärbung und der auf Zusatz von Stärkelösung eintretenden intensiven Bläuung anschaulich machen. Ich glaube, dieser Versuch zeigt in einfachster und prägnantester Weise die interessante Eigenschaft des für sich unverbrennbaren Stickstoffes an der Verbrennung anderer Körper activen Antheil nehmen zu können.

**428. Friedrich Gramp: Zwei Vorlesungsexperimente.**

(Aus dem chem. Laboratorium der kgl. Industrieschule zu Nürnberg.)  
(Eingegangen am 1. September; verl. in d. Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

**I. Verbrennung von Zink.**

Zink brennt bekanntlich mit grün gefärbter Flamme und Bildung weissen Rauches von Zinkoxyd, und pflegt diese Eigenschaft desselben meines Wissens gewöhnlich durch Erhitzen des Metalls in einem kleinen Porzellantiegel über der Gebläselampe gezeigt zu werden. Ungleich effectvoller lässt sich die Verbrennung des Zinks auf folgende Art ausführen. Von locker zusammengepressten Zinkdrehspänen fasst man einen ca. 40 Mm. langen und 20 Mm. breiten Büschel mittelst einer Zange an einem Ende und hält das andere Ende des Büschels vertical in eine Leuchtgasflamme. Die Spähne entzünden sich fast augenblicklich wie Holzspähne und brennen unter Bildung einer riesigen, mattgrün in Flamme und einer dicken, weissen Rauchsäule von Zinkoxyd rasch ab. Unzählige Flocken von *lana philosophica* erfüllen in kurzer Zeit das Auditorium. Es steht dieses Experiment dem bekannten Hofmann'schen der Verbrennung von Eisenpulver durch Einblasen in eine Gasflamme an Wirkung keineswegs nach, und lässt sich trefflich verwerthen, um zu zeigen, dass die Verbrennung organischer Körper und die Oxydation der Metalle gleichartige chemische Vorgänge sind.

Bei der Ausführung erscheint es vortheilhaft, die Gaslampe schief auf eine grosse, eiserne Platte zu stellen, damit das abtropfende, bren-



nende Zink nicht den Experimentirtisch beschädige und nicht in den inneren Theil der Lampe gelangen könne. Die äusseren Theile der letzteren schützt man durch einen leicht herzustellenden Mantel von Eisenblech. Auf der eisernen Platte sammelt sich eine grosse Menge zuerst gelb gefärbten, rasch weiss werdenden Zinkoxydes an.

In anderer Weise lässt sich das Experiment auch durch Anhäufen von Zinkdrehspähnen auf einem Eisenblech und Entzünden derselben mit der Gasflamme ausführen. Man erhält in diesem Falle eine weit grössere Menge des in der Hitze sehr intensiv gelb gefärbten Zinkoxydes auf der Platte.

## II. Verbrennung von Cadmium.

Das metallische Cadmium erregte früher wegen der unansehnlichen Formen, in denen es der Handel bietet, in den Vorträgen über Experimentalchemie das Interesse der Zuhörer nur in geringem Grade.

Dieses steigerte sich, seit man es leicht und massenhaft durch Destillation im Wasserstoffstrome in prächtigen, glänzenden Krystallen erkalten kann, und man vermag das Interesse der Zuhörer für dieses Metall noch mehr zu erregen, wenn man dasselbe auch verbrennt. Es gelingt dies sehr leicht durch Erhitzen des Metalles in einem kleinen Porzellantiegel über der Gebläselampe. Schon nach wenigen Augenblicken der Erhitzung siedet das Cadmium lebhaft und verbrennt der entweichende Dampf mit mächtiger, düster rother Flamme unter Ausstossung dichter brauner Wolken von Cadmiumoxyd.

Cadmiumdrehspähne lassen sich nicht in gleicher Weise entzünden wie Zinkdrehspähne, da das Metall abschmilzt, ehe es die Verbrennungstemperatur erreicht.

### 429. Ad. Kastrop: Vorläufige Mittheilung über neue Bildungsweisen des Phenetols.

(Eingegangen am 11. September.)

Die bisher gebräuchliche Bereitungsweise des Phenetols verlangt erst die Darstellungen von Phenolkalium und Brom- oder Jodäthyl. Es lässt sich aber auch ohne diese Zwischenprodukte aus Phenol und Alkohol direkt Phenetol darstellen; erhitzt man dieses Gemisch mit Zinkchlorid, oder eine Lösung von Phosphorsäureanhydrid in Phenol mit Alkohol, so wird in beiden Fällen Phenetol in reichlichen Mengen gebildet.

Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand, auch in Ausdehnung auf andere Alkohole, behalte ich mir vor.

Bonn, 14. August 1877.

## 430. Willgerodt: Mittheilungen.

(Eingegangen am 12. Septbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

IX. Einwirkung des  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzols auf das Sulfo-  
carbamid. Darstellung des  $\alpha$ -Dinitrophenylmercaptans  
 $\text{HS} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ .

Der Sulfoharnstoff unterscheidet sich von allen von mir bis jetzt untersuchten Säureamiden nicht nur durch die aussergewöhnliche Leichtigkeit, mit der er vom  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol angegriffen wird, sondern auch durch die ganz besondere Umsetzungsart.

Werden Sulfocarbamid und  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol in molecularem Verhältniss mit 90 procentigem Alkohol eine längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, so tritt schliesslich eine vollständige Umwandlung der Substanzen ein. Als Hauptkörper wird ein gelbes, schwefelhaltiges, chlorfreies Nitroprodukt erhalten, dessen Schmelzpunkt gegen  $280^\circ$  liegt. Das Chloratom ist aus seiner früheren Verbindung ausgetreten und lässt sich mit Silbersalpeter nachweisen.

Der erste, hier zu verzeichnende Versuch wurde jedoch in der Weise ausgeführt, dass 1 Gr. Harnstoff mit 5.3 Gr.  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol und 90 procentigem Alkohol in eine Glasröhre eingeschmolzen und auf  $100 - 158^\circ$  erhitzt wurde; es wirkte somit ein Molekül des Säureamids auf zwei Moleküle des Chlornitroprodukts ein. Nach dem Erkalten der Röhre hatten sich gelbe, kurze, breite Nadeln ausgeschieden, die sich bei dem gewöhnlichen Druck schwer in Alkohol lösten, so dass sie damit tüchtig gekocht und von anhängender, fremdartiger Substanz befreit werden konnten. Der Schmelzpunkt in Rede stehender Nadeln liegt zwischen  $275 - 280^\circ$ , sie sind schwefel- und stickstoffhaltig und scheinen mit dem am Rückflusskühler erhaltenen Produkt identisch zu sein. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge entsteht keine rothe Färbung und es ist somit durch dieses ausgezeichnete Reagens auf Dinitranilin der Beweis dafür geliefert, dass letzteres nicht einmal in Spuren den gelben Nadeln anhängt. Zur Feststellung der Formel wurden die unter Druck gewonnenen breiten, gelben Nadeln analysirt.

## 1) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen.

a. 0.2919 Gr. Subst. lieferten:

0.3912 -  $\text{CO}_2 = 0.106682$  Gr. C = 36.5 pCt. C und0.0530 -  $\text{H}_2\text{O} = 0.00588$  - H = 2.0 - H.

b. 0.4386 - Subst. lieferten:

0.5978 -  $\text{CO}_2 = 0.16303$  - C = 37.2 - C und0.0748 Gr.  $\text{H}_2\text{O} = 0.00831$  - H = 1.89 - H

## 2) Stickstoffbestimmung.

0.4561 Gr. Subst. lieferten:

0.0640662 Gr. N = 14.04 pCt. N.

## 3) Schwefelbestimmung.

0.3865 Gr. Subst. lieferten:

0.3854 - BaSO<sub>4</sub> = 0.05293 Gr. S = 13.7 pCt. S.

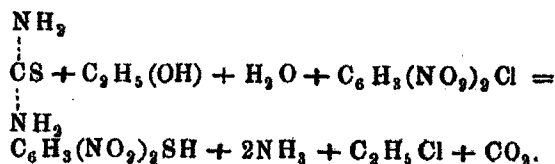
Berechnet man aus diesen Zahlen das Atomverhältnisse, so findet man, dass sich Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff zu einander verhalten wie 1:2:3. Für den Schwefel berechnet sich nicht ganz  $\frac{1}{2}$  Atom; das Fehlende ist indessen einem Fehler in der Analyse zuzuschreiben. Wird  $\frac{1}{2}$  Atom Schwefel angenommen, so erhält man, wenn der Sauerstoff mit in Rechnung gezogen wird, die Formel C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und es ist kaum daran zu zweifeln, dass das ausgetretene Chloratom des Dinitrochlorbenzols durch die Sulfhydrylgruppe ersetzt ist, und dass sich  $\alpha$ -Dinitrophenylmercaptan HS · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> als Hauptprodukt gebildet hat; denselben Körper erhielt ich bereits bei der Einwirkung von  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol auf eine alkoholische Schwefelwasserstoff-Anilinlösung<sup>1)</sup>.

	Gefunden.		Berechnet.
C	36.5	37.2 pCt.	36 pCt.
H	2.0	1.89 -	2 -
N	14.0	— -	14 -
S	13.7	— -	16 -

Zur Untersuchung der Nebenprodukte wurde der Inhalt der Röhre, wengleich sich beim Öffnen derselben kein Druck zeigte, zunächst auf gasige Körper untersucht. Durch Erwärmen wurden aus der alkoholischen Lösung Kohlensäure, Chloräthyl und Aethyläther ausgetrieben; bei diesem sowie bei später noch ausgeführten Versuchen konnte jedoch niemals Schwefelwasserstoff und Kohlenoxysulfid nachgewiesen werden. Weiter wurde dann die von den beschriebenen, analysirten Nadeln abgegossene, braune Mutterlauge näher untersucht. Nach längerem Stehen schieden sich aus derselben wohlausgebildete, braungefärbte, bei 53° schmelzende  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol-Krystalle in solcher Menge ab, dass man daraus ersehen konnte, dass nur ein Molekül dieses Körpers auf das Sulfocarbamid eingewirkt hatte. Die braunen Mutterlaugen wurden von den gleichgefärbten Krystallen abgegossen und auf einem Wasserbade zur Trockne gedampft; der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und auf Salzsäure und Ammoniak geprüft. Beide Körper wurden in grösseren Mengen gefunden. Bei der Entwicklung des Ammoniaks durch Kalilauge wurde immer, vorzüglich beim Erwärmen, ein übler Geruch, von Schwefelverbindungen herrührend, bemerkbar; ausserdem entstand beim Zusatz der Lauge schon in der Kälte eine rothbraune Färbung, deren Veranlassung wahrscheinlich Spuren gebildeten Dinitranilins sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 978.

Nach den in der Röhre vorgefundenen Körper ist es gerechtfertigt unter den gegebenen Umständen folgende Umsetzung anzunehmen.



Von diesen, in der ersten Phase der Umsetzung entstehenden Körpern bleibt das  $\alpha$ -Dinitrophenylmercaptan bei 100 — 150° und selbst noch bei höheren Temperaturen unverändert; die übrigen Produkte aber wirken weiter auf einander ein. Die Bildung von Chlorammonium und Aethyläther kann man sich dadurch erklären, dass Alkohol oder Wasser an der eintretenden Reaction theilnimmt.

Bei einigen Versuchen hatten die Röhren eine Temperatur von 210° angenommen. Beim Oeffnen derselben zeigte sich wiederum kein Druck; es konnte jedoch auch hier wieder Kohlensäure in grosser Menge ausgetrieben werden. Schwefelwasserstoff und Kohlenoxysulfid fehlten, wie bei dem früheren Versuche, durch die hohe Temperatur hatte sich hier aber auch das ganze Aethylchlorid umgesetzt, es war nicht die Spur mehr davon nachzuweisen. Der sich vorfindende Aethyläther hatte einen äusserst übeln Geruch, der jedenfalls von Schwefelverbindungen, die ihn verunreinigten, herrührte. Das Hauptprodukt war sehr stark gebräunt und sein Schmelzpunkt lag gegen 290°.

Mit dem Sulfocarbamid beschliesse ich meine bis jetzt ausgeführten Untersuchungen über die Einwirkung von  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol auf die einfachen Säureamide und fasse die gewonnenen Resultate folgendermassen zusammen:

1) Die Umsetzung des  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzols mit den einfachen Säureamiden, in denen die basischen Eigenschaften der Amidgruppe durch den Zutritt eines Säurerestes erloschen sind, geht nur in zugeschmolzenen Röhren unter Druck vor sich; sie wird befördert durch einen Zusatz von Wasser, Alkohol und Magnesia usta.

2) Die Umsetzung ist nicht, wie bei den basischen Aminen, bedingt durch eine einfache gegenseitige Substitution, sondern durch den Zerfall des Säureamids, bei dem sich ein Amidradical mit dem frei werdenden  $\alpha$ -Dinitrophenylradical verbindet, und damit ist

3) das Hauptumsetzungsprodukt ein Amin und nicht, wie bei den basischen Aminen, ein Imid.

4) Das Sulfocarbamid steht in seinem Verhalten zu  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol vollständig isolirt da und zwar

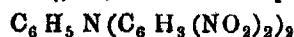
a. hinsichtlich der Leichtigkeit, mit der es zur Umsetzung gelangt und

b. hinsichtlich seiner Umsetzungsart.

X. Einwirkung des  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzols auf  $\alpha$ -Dinitrophenylphenylimid (Dinitrophenylanilin).

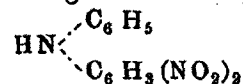
Der Grund, aus dem ich gedachte Körper auf einander einwirken liess, war der, die Bedingungen zu erfahren, unter denen dieselben zur Umsetzung gelangen.

Schon bei der Gewinnung des Dinitrophenylanilins hatte Clemm nachgewiesen, dass der basische Charakter in diesem Körper erloschen ist. Ich schloss deshalb sofort  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol und Dinitrophenylanilin in molekularem Verhältniss in Röhren ein und erhitze zunächst auf  $200^\circ$ . Da die Substanzen bei dieser Temperatur unverändert blieben, so wurde ein Zusatz von Magnesia usta gemacht und erhitzt. Bis jetzt ist es mir aber nicht gelungen, die Körper zur Wechselwirkung zu bringen. Aus den Versuchen resultirt, dass es unmöglich oder doch höchst schwierig ist, das Di-dinitrophenyl-Anilin



auf gedachte Weise darzustellen. Die Ursache des negativen Resultats wird in dem neutralen Charakter des angewandten Imids zu suchen sein.

XI. Einwirkung des  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzols auf das Carbanilid. Darstellung des Dinitrophenylanilins



Das Carbanilid, sowie das Sulfocarbanilid, mit dem ebenfalls Versuche angestellt wurden, können als substituirte Säureamide angesehen werden. Von dieser Betrachtung ausgehend, konnte schon von vorn herein eine den Säureamiden analoge Umsetzung vorausgesetzt werden.

Um die Leichtigkeit der gegenseitigen Einwirkung und die Dauer des Umsetzungsprocesses festzustellen, wurden Carbanilid und  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol in molekularem Verhältniss in einem Kolben mit 90procentigem Alkohol 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. In die mit dem Kühler in Verbindung stehende Barytlösung trat, nach der Austreibung der Luft, kein Gas mehr; es entwickelte sich also, wie auch aus dem Klarbleiben der Barytlösung zu ersehen war, keine Kohlensäure. Nachdem der Kolben vom Kühler abgenommen und die darin enthaltene alkoholische Lösung erkaltet war, schieden sich sehr grosse, gut ausgebildete Krystalle des Diphenylsauerstoffharnstoffs aus. Wurde die von diesen Krystallen gewonnene Mutterlauge stark zusammengezogen, so wurden schliesslich kaum einige Milligramme von rothen Nadeln erhalten, die in ihrer ganzen Erscheinung dem Dinitrophenylanilin ähnelten. — Durch den beschriebenen Versuch ist

constatirt, dass die dazu verwandten Körper bei gewöhnlichem Druck äusserst langsam auf einander einwirken.

Um die Reaction zu beschleunigen, und sie zunächst in ihren einfachsten Hauptzügen kennen zu lernen, wurden 1.05 Gr. Carbanilid, 1 Gr.  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol und destillirtes Wasser in eine Glasröhre eingeschmolzen und auf  $200^{\circ}$  erhitzt. Die entstandenen Verbindungen wurden quantitativ festgestellt, dabei ergab sich:

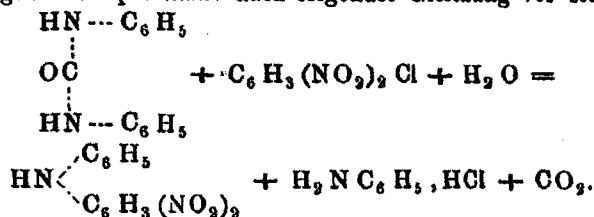
- 1) für die Chlorbestimmung:  
0.71 Gr. Ag Cl = 0.1756 Gr. Cl,
- 2) für die Bestimmung des Dinitrophenylanilins:  
1.28 Gr. Dinitrophenylanilin,
- 3) für die Bestimmung der Kohlensäure:  
0.1745 Gr. Kohlensäure.

Der Druck in der Röhre war sehr stark, wesshalb ein Verlust von Kohlensäure wohl zu erklären ist.

	Gefunden.	Berechnet.
Cl	0.1756 Gr.	0.1756 Gr.
HN $\begin{cases} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \end{cases}$	1.28 Gr.	1.28 Gr.
CO <sub>2</sub>	0.1745 Gr.	0.207 Gr.

Wie die Analyse zeigt, ist das Chlor, wenn Wasser bei der Umsetzung allein mit zur Reaction gelangt, vollständig mit Salpetersäure und Silbersalpeter zu fällen. — Die vom Chlorsilber ablaufende Flüssigkeit musste Anilin als salpetersaures Anilin enthalten. Nach dem Eindampfen wurde dasselbe auch in reinen, weissen Krystallen erhalten; beim Behandeln derselben mit Kalilauge schied sich Anilin aus.

Die Wechselwirkung von Carbanilid,  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol und Wasser geht also quantitativ nach folgender Gleichung vor sich:



Nach Ermittlung dieser Thatsachen wurde nun weiter Carbanilid und  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol mit hochprocentigem oder auch absolutem Alkohol eingeschlossen und umgesetzt, dabei lieferten:

- 1) 0.8 Gr.  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol und 0.837 Gr. Carbanilid:  
Dinitrophenylanilin . . . 0.96 Gr., berechnet: 1.02 Gr.  
chlorwasserstoffsäures Anilin 0.041 - - - 0.511 -
- 2) 1 Gr. Carbanilid und 1 Gr.  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol:  
Dinitrophenylanilin 1.12 Gr., berechnet: 1.22 Gr.  
Kohlensäure 0.1700 Gr., - 0.2075 Gr.

Schon beim ersten Versuche wurde durch die quantitative Analyse bewiesen, dass sehr viel Chlor und Anilin zu wenig gefunden wurde; beide Körper mussten also noch anderweitig vorhanden sein; und in der That findet bei Anwendung von absolutem Alkohol das Chlor zur Bildung von Chloräthyl Verwendung, während sich der zweite Anilinrest  $\text{HN} \dots \text{C}_6 \text{H}_5$  in den dunkelgelben bis braunen Mutterlaugen vorfindet, die, nachdem man die Kohlensäure und das Chloräthyl durch Erwärmen daraus vertrieben hat, von den schönen, rothen Nadeln des Dinitrophenylanilins abgegossen und auf dem Wasserbade so lange behandelt werden, bis kein Alkohol mehr entweicht. Der braune Syrup, den man auf diese Weise gewinnt, wird mit Wasser geschüttelt, um das sich stets in geringen Mengen bildende salzsaure Anilin wegzunehmen. Die Waschwässer werden bei dieser Operation schwach roth gefärbt, da sich immer, wenn auch in geringen Quantitäten, Anilinfarbstoffe mitbilden. — Das mit Wasser gewaschene, dunkelgelbe Oel wurde in Aether aufgenommen, filtrirt und nach dem Verjagen des Aethers auf  $125^\circ$  erhitzt, bis es anfang zu verdampfen. Nach dem Erkalten fing die so behandelte Flüssigkeit an, in grossen, breiten Nadeln zu krystallisiren. Die Krystallmasse wurde mit Fliesspapier abgepresst, abermals in Aether gelöst und behandelt, wie vorher beschrieben. Dieses Mal blieb der Körper aber sehr lange flüssig; die Krystallisation begann erst, wenn sie durch einen Krystall, der in die Flüssigkeit geworfen wurde, eingeleitet wurde. Der Schmelzpunkt der festen Masse lag bei  $45^\circ$  und die damit ausgeführten Analysen lieferten folgende Resultate:

1) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung:

a. 0.4757 Gr. Subst. ergaben:

1.1069 -  $\text{CO}_2$  = 0.30189 Gr. C = 63.4 pCt. C und

0.2769 -  $\text{H}_2\text{O}$  = 0.030766 - H = 6.4 - H.

b. 0.4706 - Subst. ergaben:

1.0880 -  $\text{CO}_2$  = 0.2967 - C = 63.1 - C und

0.2758 -  $\text{H}_2\text{O}$  = 0.030644 - H = 6.5 - H.

2) Stickstoffbestimmung:

0.3370 Gr. Subst. lieferten:

0.034331946 Gr. N = 10.2 pCt N.

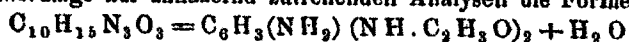
Wenngleich diese Zahlen zu keiner bestimmten Formel führen, so wird durch dieselben doch mit Bestimmtheit festgestellt, dass sich in der krystallinischen Verbindung der Rest  $\text{HNC}_6\text{H}_5$  des Carbanilids vorfindet.

Freiburg i. B., den 10. September 1877.

431. H. Salkowski: Ueber Anhydrobasen, welche sich vom Triamidobenzol ableiten.

(In der Sitzung vorgetragen vom Verfasser.)

Bereits im Jahre 1872, in welchem ich das Triamidobenzol<sup>1)</sup> auffand, habe ich Versuche angestellt, um dasselbe durch Darstellung eines Acetylderivates näher zu charakterisiren. Die Einwirkung von Eisessig auf Triamidobenzol führte zu einer Verbindung, welche nach den allerdings nur annähernd zutreffenden Analysen die Formel



besass und bei 100°, sowie auch bei der Destillation unter Verlust von 2 Mol. Wasser in  $C_{10}H_{11}N_3O$  überging.

Ueber die Natur dieser Verbindungen blieb ich damals um so mehr im Zweifel, als die Analysen, wie erwähnt, nicht hinreichend scharf mit den Formeln übereinstimmten. Erst die Publication von Hrn. Ladenburg<sup>2)</sup> über Derivate von Diaminen im Jahre 1875 machte es mir wahrscheinlich, dass auch meine Verbindungen in die Klasse der zuerst von Hrn. Hofmann<sup>3)</sup> beschriebenen Aethenylbasen gehören. Ich nahm deshalb die Untersuchung dieser interessanten Körper wieder auf, konnte indessen bei der geringen Quantität von Triamidobenzol, welche mir noch zur Verfügung stand, nur constatiren, dass der ursprünglichen Verbindung in der That die Formel  $C_{10}H_{11}N_3O_3$  zukamen.

0.2095 Gr. der mehrere Mal aus Wasser umkrystallisirten Verbindung gaben 0.4100 Gr. Kohlensäure und 0.1295 Gr. Wasser, entsprechend 53.50 pCt. Kohlenstoff und 6.87 pCt. Wasserstoff.

	Berechnet.	Gefunden.
C	53.33	53.50
H	6.66	6.87.

Vor Kurzem habe ich nun in Gemeinschaft mit Hrn. C. Rudolph der Gesellschaft eine Mittheilung über die Constitution der Dinitroanissäure und ihrer Derivate<sup>4)</sup> vorgelegt, aus welcher hervorgeht, dass die Triamidbenzoësäure, welche durch Reduction der Chrysanissäure entsteht und somit auch das Triamidobenzol sämtliche Amidgruppen in gegenseitiger Orthostellung enthält. Nach den übereinstimmenden Erfahrungen von Hübner und Rudolph<sup>5)</sup>, sowie von Ladenburg<sup>6)</sup> sind es aber gerade die Orthoverbindungen, bei denen sich jene Wasserabspaltung, die zur Bildung der Aethenylbasen (Anhydrobasen nach Hübner) führt, mit Leichtigkeit vollzieht. Von

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 22.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 677.

<sup>3)</sup> Jahresbericht für 1865, 414.

<sup>4)</sup> Diese Berichte X, 1254.

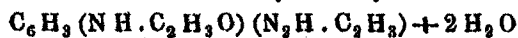
<sup>5)</sup> Diese Berichte VIII, 471.

<sup>6)</sup> a. a. O. und diese Berichte IX, 1524.



diesem Gesichtspunkte aus gewann die Aethenylbase aus Triamidobenzol ein neues Interesse, und wir, Hr. Rudolph und ich, haben daher das Studium derselben wieder aufgenommen.

Kocht man Triamidobenzol mit der doppelten Menge Eisessig etwa 10 Stunden am Rückflusskühler, löst das Reactionsprodukt in Wasser und vertreibt die überschüssige Essigsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, so krystallisirt beim Erkalten Acetyläthyltriamidobenzol



in prismatischen, meist zu Drusen vereinigten Krystallen, welche sich ungemein leicht in heissem Wasser, äusserst wenig in kaltem lösen. Ihre Analyse ist bereits oben mitgetheilt.

Für die Aufstellung vorstehender Formel war das Verhalten der Substanz beim Erhitzen massgebend. Erwärmt man sie nämlich vorsichtig, so schmilzt sie zwischen 85 und 90° und wird, wenn man sie einige Zeit bei dieser zuletzt bis 100° gesteigerten Temperatur erhält, unter Verlust von 2 Mol. Wasser (gefunden 15.11 pCt., berechnet 16.00 pCt.) wieder fest. Der Rückstand besitzt dann die Zusammensetzung des wasserfreien Acetylaethyltriamidobenzols, wie folgende Analyse zeigt.

0.2305 Gr. gaben 0.5360 Gr. Kohlensäure und 0.1225 Gr. Wasser, entsprechend 63.42 pCt. Kohlenstoff und 5.91 pCt. Wasserstoff.

0.2260 Gr. gaben 44 Cc. feuchten Stickstoff bei 15° und 751.4 Mm. Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ .	Gefunden.
C	63.49	63.42
H	5.82	5.91
N	22.22	22.54.

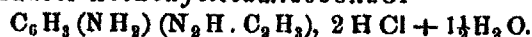
Erwärmt man die ursprüngliche Verbindung plötzlich, so verliert sie leicht Essigsäure und der Rückstand zeigt dann einen zu niedrigen Kohlenstoffgehalt. Dasselbe ist erklärlicher Weise der Fall, wenn man sie der Destillation unterwirft. Hierbei geht oberhalb des Siedepunktes des Quecksilbers ein dickliches Oel über, welches zu einer glasigen gelblichen Masse erstarrt. Die Analyse derselben gab aus dem angeführten Grunde nur approximate Resultate.

1) 0.1348 Gr. gaben 0.3089 Gr. Kohlensäure und 0.0740 Gr. Wasser = 62.49 pCt. Kohlenstoff und 6.10 pCt. Wasserstoff. 0.1416 Gr. gaben beim Verbrennen mit Natronkalk eine 0.03316 Gr. = 23.42 pCt. Stickstoff entsprechende Menge Ammoniak.

2) 0.2105 Gr. gaben 0.4818 Gr. Kohlensäure und 0.1177 Gr. Wasser = 62.42 pCt. Kohlenstoff und 6.21 pCt. Wasserstoff.

	Berechnet	Gefunden.	
	auf $C_{10}H_{11}N_3O$ .	1) (1872).	2) (1875).
C	63.49	62.49	62.42
H	5.82	6.10	6.21
N	22.22	23.42	—

## Salzsaures Aethenyltriamidobenzol



Versucht man das salzsaure Salz der vorhin beschriebenen Base darzustellen, so erhält man statt dessen unter Rückbildung von Essigsäure salzsaures Aethenyltriamidobenzol. Dasselbe bildet stark glänzende, meistens schwach röthlich gefärbte Krystalle, die anscheinend dem triklinen System angehören und sich in Wasser leicht lösen. Bei 100° zerfallen sie unter Verlust des Wassers und eines Theiles der Salzsäure. Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab:

1) 0.1215 Gr. gaben 0.1408 Chlorsilber = 28.67 pCt. Chlor.

2) 0.2390 Gr. gaben 0.2770 Chlorsilber = 28.67 pCt. Chlor.

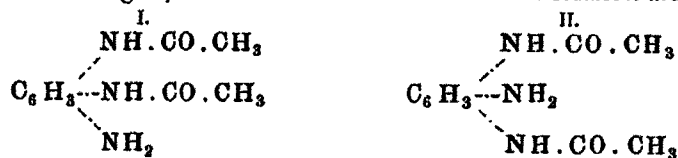
3) 0.1310 Gr. verloren im Wasserstoffstrome bei 100° 0.0290 Gr. Wasser und Salzsäure. Der Gasstrom passirte einen mit Wasser gefüllten Kugelapparat. Nach Beendigung des Versuches gab das Wasser 0.0590 Gr. Chlorsilber, entsprechend 0.0150 Gr. Chlorwasserstoff. Für den Wasserverlust bleiben somit 0.0140 Gr. = 10.69 pCt.

	Berechnet.	Gefunden.		
		1.	2.	3.
Cl	28.74	28.67	28.67	—
H <sub>2</sub> O	10.93	—	—	10.69.

Die freie Base haben wir nicht dargestellt.

Ein Aethenyltriamidobenzol ist bereits von Hrn. Hobrecker<sup>1)</sup> beschrieben worden, welcher bei der Darstellung vom Diamidobenzol ausging. Da derselbe nicht angiebt, welches der beiden damals bekannten Diamidobenzole hierzu diene, so sind wir ausser Stande, zu beurtheilen, ob die Möglichkeit einer Identität mit unserer Verbindung vorliegt. Nach seiner Beschreibung des salzsauren Salzes (feine Nadeln) scheinen die Körper verschieden zu sein.

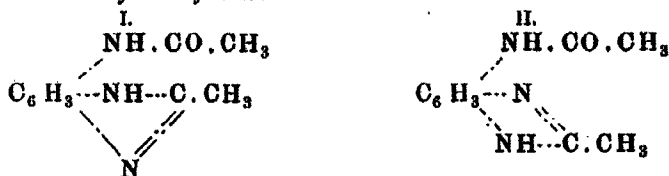
Geht man von der wohl unzweifelhaft richtigen Annahme aus, dass der Bildung unserer Verbindungen die eines Diacetyltriamidobenzol vorangeht, so sind für dieses zwei Fälle von Isomerie möglich:



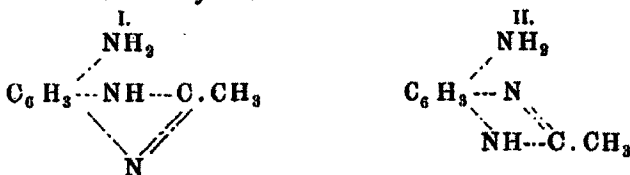
Dem entsprechend gelangen wir, da die Anhydridbildung nur zwischen

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 823.

benachbarten Seitanketten möglich erscheint, auch zu zwei Formeln für das Acetyläthyltrialmidobenzol:



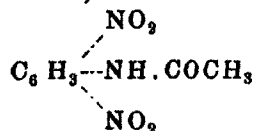
und für das Aethenyltrialmidobenzol



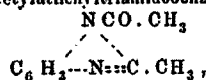
Hierbei ist zum Zwecke einer bestimmten Formulierung die Annahme gemacht worden, dass der Sauerstoff des CO mit den Wasserstoffatomen eines und desselben Ammoniakrestes austritt, welche indessen für die mögliche Anzahl der Isomeren irrelevant ist <sup>1)</sup>.

Wir stellten uns nun die Aufgabe, zwischen den beiden Formeln des Aethenyltrialmidobenzols dadurch die Entscheidung zu treffen, dass wir die Verbindung von der Formel I auf anderem Wege darstellten, zu welchem Zwecke es nur nöthig war, ein Acetyl in die mittlere Amidogruppe einzuführen. Hierzu boten sich zwei Wege dar, nämlich die Acetylierung und dann folgende Reduction des  $\beta$ -Dinitroanilins und der Chrysanissäure.

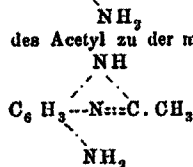
$\beta$ -Dinitroacetanilid <sup>2)</sup>



<sup>1)</sup> Wollte man diese Annahme nicht gelten lassen, so käme man allerdings zu noch einer Formel des Acetyläthyltrialmidobenzols, nämlich:



welche jedoch beim Austritt des Acetyl zu der mit II. identischen Formel



für das Aethenyldiamidobenzol werden würde.

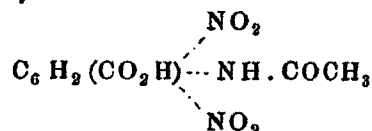
<sup>2)</sup> In  $\beta$ -Dinitroanilin steht der Ammoniakrest neben und zwischen den Nitrogruppen, weil es sich vom  $\beta$ -Dinitrophenol ableitet. Vgl. H. Salkowski, Ann. Chem., 174, 283.

bildet sich leicht beim Erwärmen von  $\beta$ -Dinitroanilin mit Acetylchlorid am Rückflusskühler. In dem Maasse, als die Reaction fortschreitet, macht die gelbe Farbe des Dinitroanilins einer weissen Platz. Die Verbindung krystallisirt aus Eisessig in feinen farblosen Nadeln von Schmelzpunkt  $197^{\circ}$ .

0.1765 Gr. lieferten 27.7 Cc. feuchten Stickstoff bei  $11^{\circ}$  und 760.7 Mm. Druck entsprechend 18.73 pCt. Die Formel verlangt 18.67 pCt.

Durch Reduction des  $\beta$ -Dinitroacetanilids mit Zinn und Salzsäure und Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff wurde ein salzsaures Salz erhalten, welches in seinem Aeusseren dem aus Triamidobenzol erhaltenen salzsauren Aethenyltriamidobenzol vollständig glich. Da die Analyse desselben jedoch kein ganz unzweifelhaftes Resultat gab, so müssen wir es einstweilen dahin gestellt sein lassen, ob beide Verbindungen in der That, wie es den Anschein hat, identisch sind.

Monacetylchrysanissäure



kann durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Chrysanissäure nicht erhalten werden, bildet sich aber leicht beim Kochen der letzteren mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, wobei ebenfalls die allmähig eintretende Entfärbung das Fortschreiten der Reaction kenntlich macht. Man reinigt das Produkt durch Umkrystallisiren aus Eisessig oder Alkohol, in welchen Lösungsmitteln es sich nur in geringer Menge löst. Die reine Verbindung bildet farblose Nadeln von schönem Seidenglanz, welche bei  $270^{\circ}$  unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

0.1535 Gr. gaben 0.2263 Gr. Kohlensäure und 0.0410 Wasser, entsprechend 40.21 pCt. Kohlenstoff und 2.97 pCt. Wasserstoff. 0.4690 Gr. gaben 64 Cc. feuchten Stickstoff bei  $21^{\circ}$  und 770.6 Mm. Druck, entsprechend 15.76 pCt.

	Berechnet.	Gefunden.
C	40.15	40.21
H	2.60	2.97
N	15.61	15.76.

Die Monacetylchrysanissäure löst sich leicht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure. Nach der Entfernung des Zinns durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff in die stark verdünnte und erwärmte Lösung erhält man das salzsaure Salz des entstandenen Reduktionsproduktes in derben, farblosen, schwer löslichen Prismen (welche durch Wasser zersetzt werden und daher aus verdünnter Salzsäure umzukrystallisiren sind) und durch Zersetzung desselben

mit essigsäurem Natron die freie Verbindung in farblosen mikroskopischen Nadeln, die sich in kaltem Wasser nicht lösen. Die Untersuchung beider Verbindungen ist noch nicht hinreichend durchgeführt, um etwas bestimmtes über ihre Zusammensetzung auszusagen.

Ich sehe mich genöthigt, die vorstehende Arbeit in dieser unfertigen Form der Oeffentlichkeit zu übergeben, da ich nicht weiss, ob es mir vergönnt sein wird, dieselbe gemeinschaftlich mit Hrn. Rudolph fortzusetzen.

Berlin, im October 1877.

**432. H. Hübner: Mittheilungen aus dem Göttinger Laboratorium.**  
(Kingegangen am 23. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

### I. Salicylsäure und Salpetersäure.

Die hier folgenden Versuche sollen nur kurz angedeutet werden, da man sie in nächster Zeit ausführlich an anderer Stelle dargelegt finden wird. Eine Beschränkung auf das Thatsächliche scheint mir vorläufig geboten, da ich mich immer mehr davon überzeugen konnte, dass über die Natur der einzelnen Theile einer Verbindung und über den gegenseitigen Einfluss dieser Theile auf einander, noch keine für weit gehende Betrachtungen ausreichende Anzahl von Beobachtungen vorliegt. Nur bisubstituirte Benzolabkömmlinge sind in grosser Anzahl bisher bearbeitet worden.

Dieser Umstand hält mich von einer, zuerst beabsichtigten gründlichen Besprechung dieser Versuche ab.

Diese Untersuchungen — über das Vorhandensein von zwei Wasserstoffatomen in monosubstituirten Benzolen, die bei Vertretung des einen oder anderen Wasserstoffatoms dieselbe Metaverbindung geben — scheinen mir darum, neben anderen Versuchen, Beachtung zu verdienen, weil alle beobachteten Umwandlungen sehr glatt verlaufen und hauptsächlich alle die entstehenden Verbindungen sich sehr genau untersuchen lassen.

Wie nöthig eine nicht nur auf Zusammensetzung und Schmelzpunkt sich beschränkende Untersuchung zur Unterscheidung isomerer Verbindungen ist, zeigt das unten aufgeführte Beispiel von zwei Dibrombenzoë Säuren, das mich veranlasste diese Versuche lange zurückzubehalten.

Jetzt sind die Mononitro-, Monoamido-, und nahezu die Monochlor- und Monobrombenzoë Säuren so genau untersucht worden, dass sie gewiss gemeinsam, eine sehr gute Grundlage für die schnelle und sichere Eintheilung der bisubstituirten Benzole abgeben. Ich werde daher so weit wie möglich die Ueberführung in diese Säuren

als Unterscheidungsmittel für isomere bisubstituierte Benzolabkömmlinge benutzen.

1) Mononitrosalicylsäuren, ihre Ueberführungen in Nitramidobenzoëssäuren und in Metanitrobenzoëssäure.

Mit Hall<sup>1)</sup> und Wattenberg<sup>1)</sup> habe ich früher nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Salicylsäure zwei sehr verschiedene isomere Mononitrosalicylsäuren entstehen. Damals wurde die bei 280° schmelzende, schon früher beobachtete Verbindung, Paranitrosalicylsäure genannt, diese Säure will ich jetzt  $\alpha$ -Orthohydroxymetanitrobenzoëssäure  $C_6H_3 \cdot \overset{O}{\text{OH}} \cdot \overset{\alpha^m}{\text{NO}_2} \cdot \overset{1}{\text{COOH}}$  oder abgekürzt  $\alpha$ -Nitrosalicylsäure nennen. Die zweite nitrierte, bei 145° schmelzende von Hall zuerst beobachtete Nitrosalicylsäure, soll  $\beta$ -Orthohydroxymetanitrobenzoëssäure  $C_6H_3 \cdot \overset{O}{\text{OH}} \cdot \overset{\beta^m}{\text{NO}_2} \cdot \overset{1}{\text{COOH}}$  oder abgekürzt  $\beta$ -Nitrosalicylsäure genannt werden.

Auch die Untersuchung der  $\alpha$ -Orthoamidometanitrobenzoëssäure  $C_6H_3 \cdot \overset{O}{\text{NH}_2} \cdot \overset{\alpha^m}{\text{NO}_2} \cdot \overset{1}{\text{COOH}}$ , dargestellt aus dem  $\alpha$ -Diäthylnitrosalicylat mit in Alkohol gelöstem Ammoniak, ist bereits mit Wattenberg begonnen worden. Diese Säure liess ich in folgender Art von J. Kruse weiter untersuchen.

$\alpha$ -Orthoamidometanitrobenzoëssäure  $C_6H_3 \cdot \overset{O}{\text{NH}_2} \cdot \overset{\alpha^m}{\text{NO}_2} \cdot \overset{1}{\text{COOH}}$ . Die ganz reine Säure bildet sehr lange, feine, glänzende, hell goldgelbe Nadeln, die bei 263° schmelzen. Die Lösungen dieser Säure geben mit Eisenchlorid keine rothe Färbung. Ihr Bariumsalz  $(C_6H_3 \cdot \overset{\alpha^m}{\text{NO}_2} \cdot \overset{O}{\text{NH}_2} \cdot \overset{1}{\text{CO}_2})_2 \text{Ba} + 3H_2O$  bildet schöne braungelbe, derbe Krystalle. Auch das Kalium- und Bleisalz dieser Säure wurden genau untersucht.

Neben dieser Nitramidosäure entsteht eine isomere Säure ganz anderer Art nämlich das  $\alpha$ -Metanitroorthohydroxybenzamid oder  $\alpha$ -Nitrosalicylsäureamid  $C_6H_3 \cdot \overset{\alpha^m}{\text{NO}_2} \cdot \overset{O}{\text{NH}_2} \cdot \overset{1}{\text{CONH}_2}$ . Dies Amid wurde von D. O. Plate und Kruse untersucht. Diese Verbindung bildet lange, farblose, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln, die bei 225° schmelzen und mit Wasserdampf nicht flüchtig sind. Die Lösungen dieser Verbindung geben noch mit Eisenchlorid eine tief rothe Färbung. Das Barium- Calcium- Kalium- und Bleisalz dieser Säure wurden untersucht; ferner wurde nachgewiesen, dass sie sich auch mit Salzsäure und Salpetersäure zu farblosen Verbindungen vereinigt. —

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1820 und VIII, 1215.

Die ganz reine  $\alpha$ -Nitramidobenzoësäure wurde von J. Kruse in Aether vertheilt und mit Salpetrigsäureanhydridgas behandelt. Die gelbe Säure verwandelte sich dann in eine weisse Diazoverbindung, in dieser wurde hierauf in bekannter Art die Diasogruppe mittelst Alkohol durch Wasserstoff ersetzt. Es entstand so Metanitrobenzoësäure. Rückgebildete  $\alpha$ -Nitramidobenzoësäure wurde nicht aufgefunden, die Diazoverbindung scheint daher ein Diazonitrat gewesen zu sein.

Die erhaltene Metanitrobenzoësäure gab ein Bariumsalz von der Zusammensetzung  $(C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CO_2)_2 Ba + 4H_2O$ , die aus ihm ausgeschiedene Säure schmolz bei  $140^\circ$  und verwandelte sich mit Zinn und Salzsäure behandelt in eine Amidosäure die bei  $173^\circ$  schmolz und ein schön grünes Kupfersalz von der Formel  $(C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CO_2)_2 Cu$  gab.

In der  $\alpha$ -Orthohydroxymetanitrobenzoësäure steht also die Nitrogruppe, wie dies im Namen bereits ausgedrückt ist, nach Entfernung der Hydroxylgruppe, in der Metabeziehung zur Carboxylgruppe.

Mehr Mühe machte die, in geringerer Menge beim Nitriren der Salicylsäure auftretende,  $\beta$ -Nitrosalicylsäure in gleicher Weise umzuwandeln. Diese Umwandlung, zu der bereits Hall und später van Alphen den Anfang gemacht hatten, unternahm ich mit Göltschke.

Göltschke untersuchte zunächst noch eine lange Reihe von Salzen der  $\beta$ -Nitrosalicylsäure und schied aus den schön krystallisirten Verbindungen die Säure ab und zeigte, dass diese, wenn sie entwässert ist, nicht wie früher angegeben wurde, bei  $144^\circ$  sondern bei  $131^\circ C.$  schmilzt.

Göltschke hat darauf in derselben Weise wie Hall die  $\beta$ -Nitrosalicylsäure in die  $\beta$ -Nitramidobenzoësäure übergeführt.  $\beta$ -Nitrosalicylsäureamid wurde nicht bei der Darstellung der  $\beta$ -Nitramidobenzoësäure aufgefunden und auch nicht besonders dargestellt.

Die  $\beta$ -Metanitroorthoamidobenzoësäure (Schmpkt  $204^\circ$ )

$C_6H_3 \cdot \overset{\beta}{\overset{m}{NO_2}} \cdot \overset{o}{NH_2} \cdot \overset{i}{COOH}$  bildet lange, gelbe Nadeln, ist mit Wasserdampf bei  $100^\circ$  schwer flüchtig und zeigt alle von Hall bereits angeführten Eigenschaften. Es wurde das bei  $109^\circ$  schmelzende in gelben

Blättern oder derben Nadeln krystallisirende Amid  $C_6H_3 \cdot \overset{\beta}{\overset{m}{NO_2}} \cdot \overset{o}{NH_2} \cdot \overset{i}{CONH_2}$  gereinigt und aus demselben eine Reihe noch unbekannter Salze, einige Verbindungen mit Säuren und der Aethyläther der Säure dargestellt.

Die reine  $\beta$ -Metanitroorthoamidobenzoësäure wurde von Göltschke in reinem Aether gelöst und Salpetrigsäureanhydrid in die Lösung geleitet. Nur langsam schied sich hier eine weisse Diazoverbindung aus, die mit Aether gewaschen und mit Alkohol gekocht wurde. Auch hier entstand Metanitrobenzoësäure, die bei  $142^\circ$  schmolz, ein in

gelben Nadelchen krystallisirendes Bariumsalz mit 4 Mol.  $H_2O$  gab und die mit Zinn und Salzsäure behandelt ebenfalls eine bei  $174^\circ$  schmelzende Amidosäure bildete, deren schön grünes Kupfersalz dargestellt und analysirt wurde.

Durch diese sorgfältig durchgeführte Untersuchung ist endlich festgestellt worden, dass in der Orthohydroxybenzoesäure beim Nitriren eine Nitrogruppe in einem Molecül Salicylsäure in die Meta- beziehung zur Carboxylgruppe und in die Ortho- beziehung zur Hydroxylgruppe und gleichzeitig in einem anderen Molecül Salicylsäure eine Nitrogruppe ebenfalls in die Meta- beziehung zur Carboxylgruppe, aber in die Para- beziehung zur Hydroxylgruppe tritt. Diese Verhältnisse können nur erkannt werden durch Wegnahme von einer der 3 für Wasserstoff in das Benzol eingetretenen Gruppen. Man muss also hinzufügen, dass sie nur Geltung haben unter der Voraussetzung, dass diese Wegnahme keinen wesentlichen Einfluss auf die Beziehungen der rückbleibenden Gruppen und Grundstoffe zu einander, ausübt. Dann kann man sagen, da alle Verhältnisse in beiden Nitrosalicylsäuren unverändert bleiben und nur die Vertauschung von Wasserstoff durch die Nitrogruppe Verschiedenheiten hervorruft: die Nitrogruppen vertreten in den 2 verschiedenen Säuren zwei verschiedene Metawasserstoffatome. Es ist dies dieselbe Betrachtung, die sich auf die beiden, aus Metabrombenzoesäure beim Nitriren entstehenden,  $\alpha$  und  $\beta$  Metabromortho- nitrosalicylsäuren <sup>1)</sup> anwenden lässt.

2) Eine Dinitrosalicylsäure [aus beiden Mononitrosalicylsäuren].

Um einen Begriff davon zu erlangen, in welcher Art sich die zwei eigenthümlichen Nitrosalicylsäuren bei weiterer Nitriren verhalten werden, habe ich gemeinsam mit H. Behaghel von Adlerskron, jede dieser Nitrosalicylsäuren in eine Dinitrosalicylsäure übergeführt.

Der eine von uns hat früher gemeinsam mit Morse <sup>2)</sup> darauf hingewiesen, dass saure Gruppen oder Grundstoffe bei Vertretung von Benzolwasserstoffatomen, zu schon im Benzol für Wasserstoff vorhandenen Gruppen oder Grundstoffen, wenn diese in Vergleich mit den nachher eintretenden chemisch positiv sind, in die Ortho- und Para- beziehung, sind sie aber chemisch negativ zu jenen in die Meta- beziehung treten. Diese Gesetzmässigkeit zeigt sich deutlich bei der Mononitriren der Salicylsäure. H. Behaghel von Adlerskron zeigte nun, dass beide Nitrosalicylsäuren beim Nitriren nur eine Dinitrosalicylsäure und zwar die bereits bekannte <sup>3)</sup> geben. Dieser

<sup>1)</sup> Ann. Chemie 149, 129.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 475, 873, 1222.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 69, 230. 1849, 73, 1. 1851, 163, 1 (1872) 173, 40 (1874).



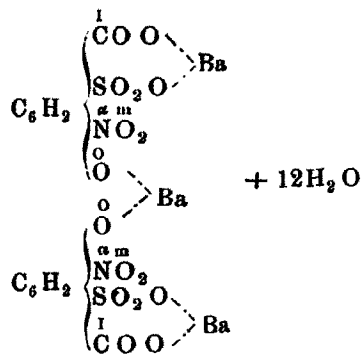
Umstand spricht, bei Zugrundelegung der üblichen Benzolbilder, für die weitere Gültigkeit der angeführten Gesetzmässigkeit. Sicherer wird diese Annahme, wenn gezeigt sein wird, dass diese Dinitrosalicylsäure bei Ersetzung der Hydroxylgruppen durch Wasserstoff die Dimetanitrobenzoësäure liefert, welche weiter unten beschrieben werden soll.

Die Dinitroortho-hydroxybenzoësäure  $C_6H_2(NO_2)^m(NO_2)^n$   
 $\cdot \overset{O}{\underset{I}{OH}} \cdot \overset{I}{CO} OH + H_2O$  bildet dicke, glänzende Nadeln, die im trocknen Zustand trübe werden. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser und noch weniger löslich in dünnen Säuren. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid roth. Sie schmilzt bei  $173^\circ$ . Es wurde eine Reihe der schön krystallisirenden Salze der Verbindung dargestellt und untersucht. Die Säure ist so stark, dass verdünnte Salz- oder Salpetersäure, wie schon Cahours und Stenhouse angeben, das Monokaliumsalz derselben nicht zerlegen. Der Aethyläther der Säure schmilzt bei  $99 - 100^\circ$ . Derselbe ist bereits von Cahours und Salkowski beschrieben haben.

Ausser kleinen Mengen von Pikrinsäure und bei der Nitrirung der  $\beta$ -Nitrosalicylsäure, von  $\beta$ -Nitrophenol, konnten keine anderen Verbindungen in irgend erheblicher Menge neben dieser Dinitrosalicylsäure aufgefunden werden.

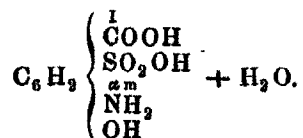
### 3) Schwefelsäure und $\alpha$ -Nitro- und $\alpha$ -Amidosalicylsäure.

Nach Versuchen von M. Mandt geht  $\alpha$ -Nitrosalicylsäure (Schmpkt  $228^\circ$ ) beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure in eine Nitrosulfalicylsäure über. Diese Säure giebt ein in haarfeinen, gelben Nadeln krystallisirendes Calcium- und Bariumsalz



die Bariumatome können in dieser Verbindung auch in anderer Art gebunden sein.

Wird ein Salz dieser Säure mit Zinn und Salzsäure behandelt, so entstehen farblose Nadeln von



Krystallisirte Salze konnten mit dieser Amidosäure nicht gebildet werden.

Wird  $\alpha$ -Metamidoorthohydroxybenzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{\text{O}}{\text{OH}} \cdot \overset{\alpha_m}{\text{NH}_2} \cdot \overset{\text{I}}{\text{COOH}}$  mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, so entsteht  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{\text{O}}{\text{OH}} \cdot \overset{\alpha_m}{\text{NH}_2} \cdot \overset{\text{I}}{\text{COOH}}$   $\cdot (\text{SO}_2\text{OH}) \overset{\text{I}}{\text{COOH}} + 3\text{H}_2\text{O}$  in farblosen, glänzenden Nadeln.

Wird diese Säure mit Calciumcarbonat gekocht, so erhält man in sehr geringen Mengen ein Salz:



in kleinen zu Warzen vereinigten Krystallen.

Diese Verbindungen werden noch genauer bearbeitet werden.

## II. Ueber eine Dinitrobenzoësäure und Nitramidobenzoësäure.

1) A. Böcker hat sich auf meine Veranlassung die Aufgabe gestellt, die Natur derjenigen Dinitrobenzoësäure festzustellen, die durch Nitrirung der Metanitrobenzoësäure in sehr grosser Menge (vielleicht ausschliesslich) entsteht. Da die zuerst in die Benzoësäure eingeführte Nitrogruppe zur Carboxylgruppe in der Metabeziehung steht, so kam es hier zunächst darauf an, zu zeigen, in welcher Beziehung sich die zweite Nitrogruppe zur Carboxylgruppe befindet. Zu diesem Zweck wurde die Dinitrobenzoësäure in eine Nitroamidobenzoësäure übergeführt und in dieser die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Es entstand dann Metanitrobenzoësäure; daher war entweder die nach der ersten eingeführte zweite Nitrogruppe in eine Amidogruppe übergeführt und entfernt worden oder die beiden Nitrogruppen stehen beide in der Metabeziehung zur Carboxylgruppe. Um zwischen diesen beiden Fällen zu entscheiden, wurde nun in der erwähnten Nitramidobenzoësäure die Amidogruppe durch Chlor und schliesslich die Nitrogruppe der so entstandenen Metanitrochlorbenzoësäure durch Wasserstoff ersetzt. Durch diese Umsetzung entsteht Metachlorbenzoësäure. Damit ist der Beweis geliefert, erstens, dass in der aus Benzoësäure und Salpetersäure in grösster Menge darstellbaren Dinitrobenzoësäure beide Nitrogruppen und alle diese ersetzenden Bestandtheile in der Metabeziehung zur Carboxylgruppe stehen, es müssen also zwei Metawasserstoffatome hier vorhanden sein; zweitens machen diese Versuche

die Annahme sehr wahrscheinlich, dass in die Benzoesäure eintretende negative Gruppen oder Grundstoffe hauptsächlich die Metastellen besetzen. Bedenkt man endlich, dass Wurster und Ambühl aus der hier untersuchten Dinitrobenzoesäure eine Diamidbenzoesäure und aus dieser das Metadiamidbenzol dargestellt haben, so muss, wenn die Metabeziehung der Amidgruppen im Benzol und die Metabeziehung zwischen der Carboxyl- und der Nitrogruppe in der Dinitrobenzoesäure dieselbe ist, die hier untersuchte Dinitrobenzoesäure, kurz gesagt, eine sog. symmetrische Verbindung, wie z. B. die Mesitylsäure sein.

Um die Dinitrobenzoesäure aus Metanitrobenzoesäure  $C_6H_3(NO_2)_2COOH$  (Schmpkt. 204—205°) zu kennzeichnen, wurde zunächst eine sehr grosse Anzahl ihrer Salze sehr genau untersucht, und ebenfalls ihr Aethyläther.

Darauf wurde dieselbe mit Schwefelammon in die Nitramidbenzoesäure übergeführt  $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot COOH$  (Schmpkt. 208°). Diese Säure bildet lange, hell goldglänzende Nadeln, wenn sie aus Wasser krystallisiert. Aus Eisessig scheidet sie sich in derben Krystallen ab.

Diese Säure brauchte A. Böcker nicht genau zu untersuchen, da dieselbe sehr gründlich von L. Grube bearbeitet worden ist.

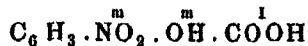
Diese Nitramidbenzoesäure wurde mittelst ihrer Diazoverbindung und deren Behandlung mit Alkohol in eine Nitrobenzoesäure übergeführt und diese in eine Amidosäure verwandelt. Die Nitrosäure erwies sich bei genauester Prüfung als Metanitrobenzoesäure, die Amidosäure als Metaamidbenzoesäure.

Nun wurde dieselbe Nitramidbenzoesäure wieder mit Hilfe der Diazoverbindung in eine Chlornitrobenzoesäure  $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot Cl \cdot COOH$  verwandelt, welche kleine farblose, in Wasser schwer lösliche Nadelchen bildet, die bei 147° schmelzen. Zur Kennzeichnung der Nitrochlorsäure wurde ihr Barium- und Bleisalz untersucht. Dann wurde dieselbe in eine Amidosäure mit Zinn und Salzsäure übergeführt. Diese Chloramidosäure bildet lange, farblose, aus Wasser leicht auskrystallisierende Nadeln, die bei 215—216° schmelzen. Es wurde das Barium-, Silber- und Kupfersalz der Amidosäure untersucht und dieselbe schliesslich wieder nach vorübergehender Ueberführung in eine Diazoverbindung in eine Chlorbenzoesäure übergeführt, die sich als Metachlorbenzoesäure erwies. Freilich ist die Metachlorbenzoesäure für die jetzigen Anforderungen nicht ganz genügend genau untersucht worden, daher die hier erhaltene Säure nicht alle die oft widerspruchsvollen Eigenschaften zeigen konnte, welche von der Metachlorbenzoesäure angeführt werden.

Diesem Uebelstand soll durch eine genaue Untersuchung der Metachlorbenzoesäure abgeholfen werden. —

2) Nitramidobenzoësäuren wurden auch von W. Stelzer aus benzoylirter und acetylirter Metaamidobenzoësäure durch Nitrirung und darauf folgender Entfernung der Acetyl- oder Benzoylgruppe dargestellt. Auf diese Art sind die Nitramidosäuren aber nur sehr schwer zu gewinnen.

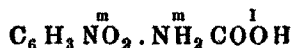
3) L. Grube hat im Anschluss an seine Untersuchung der Metanitrometamidobenzoësäure dieselbe auch in Nitrohydroxybenzoësäure



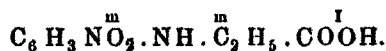
übergeführt. Diese Säure bildet stets einen mikroskopisch krystallinischen gelbbraunen Niederschlag. Sie ist in Wasser kaum, in Alkohol leicht löslich. Sie zersetzt sich ehe sie schmilzt und scheint keine gut krystallisirenden Salze zu geben. Ihr Zink- und Bariumsalz wurden untersucht.

Aus der Metanitrometamidosäure wurde auch die Metadiamidobenzoësäure dargestellt, alle Angaben von Griess können für dieselbe bestätigt werden. Aus der Diamidosäure wurde endlich das Metadiamidobenzol nach dem Verfahren von Wurster und Ambühl bereitet.

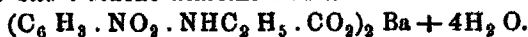
4) R. Rollwage hat die Metanitrometamidobenzoësäure



mit Bromäthyl behandelt. Es entsteht dann Nitroäthylimidobenzoësäure



Dieselbe ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus demselben in ganz kleinen gelben Nadeln; sie schmilzt bei 208°. Ihr Bariumsalz bildet schöne hellrothe Nadeln



Von der Säure wurde ferner das Kalium-, Blei-, Zink-, Natrium-, Kalium- und Ammonsalz dargestellt.

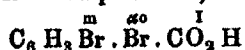
### III. Ueber einige Bi- und Tribrombenzoësäuren und Hydroxybibrombenzoësäuren (Bibromsalicylsäuren).

Diese Untersuchung wurde unternommen, um eine genaue und vollständige Vergleichung derartiger Säuren anzubahnen.

Wird in den beiden aus Metabrombenzoësäure durch Nitrirung entstehenden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Metabromorthonitrobenzoësäuren die Nitrogruppe mittelst der Diazoverbindungen durch Brom ersetzt, so erhält man, wie A. D. Lawrie gefunden hat, die zwei folgenden Säuren.

#### Metabromorthobrombenzoësäuren.

1) a)  $\alpha$ -Metabromorthobrombenzoësäure (aus  $\alpha$ -Metabromorthonitrobenzoësäure Schmpkt. 250°)



bildet in Wasser schwer lösliche lange Nadeln; die bei 228° schmelzen und ein in Wasser schwer lösliches, in farblosen Nadeln krystallisirendes Bariumsalz  $(C_6H_3Br_2CO_2)_2Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$  geben.

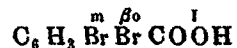
Mit dieser Säure stimmt die von mir und Burghard <sup>1)</sup> aus Parabromnitrobenzoesäure in gleicher Art dargestellte Bibrombenzoesäure im Aussehen, in der Löslichkeit und im Schmelzpunkt genau überein. Auch die Bariumsalze beider Säuren sind weder in der Zusammensetzung, noch in der Löslichkeit verschieden.

Diese auffällige Gleichheit dieser beiden Bibrombenzoesäuren konnte darin ihren Grund haben, dass die Parabrombenzoesäure sich gegen Salpetersäure anders verhalte als die Parachlorbenzoesäure, von der allein bisher nachgewiesen worden ist, dass sie durch Amidirung und Entfernung des Chlors Metaamidobenzoësäure giebt. Diese unwahrscheinliche Vermuthung wird durch die folgenden Versuche von J. W. Raveill widerlegt. Zweitens konnte man annehmen, die Beobachtungen über die Nitrirung der vielfach untersuchten Metabrombenzoesäure seien doch nicht genau. Aber auch diese Annahme ist nach sehr sorgfältigen neuen Versuchen von H. Beutnagel zurückzuweisen.

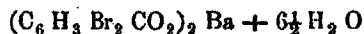
Es bleiben also nur die sehr beachtenswerthen Annahmen übrig, dass entweder die beiden Säuren gleich sind, was kaum zu glauben ist, oder dass die Unterschiede dieser isomeren Säuren an ihrem Schmelzpunkte und Aussehen und an der Zusammensetzung ihrer Bariumsalze, an deren Ansehen, und bei oberflächlicher Prüfung, an der Löslichkeit der Säuren und Salze nicht hervortreten.

Eine genauere Vergleichung der beiden Säuren wird augenblicklich vorgenommen.

b)  $\beta$ -Metabromorthobrombenzoesäure



(aus  $\beta$ -Metabromorthonitrobenzoesäure vom Schmpkt. 141°). Die Säure bildet kurze, farblose bei 153° schmelzende Nadeln, die nicht viel löslicher als Metabrombenzoesäure sind. Das Bariumsalz



ist leicht löslich in Wasser und dünnem Alkohol und bildet breite farblose Nadeln. Das Kaliumsalz krystallisirt in langen Nadeln, aus Alkohol ohne Krystallwasser. Das Bleisalz bildet kleine in Wasser schwer lösliche Nadeln und krystallisirt mit 5 Mol. Wasser.

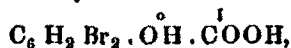
Neben der  $\beta$ -Bibrombenzoesäure entstanden noch die folgenden beiden Säuren.

a) Eine Tribrombenzoesäure  $C_6H_2Br_3 \cdot COOH$ , die in farblosen bei 178° schmelzenden Nadeln krystallisirt und ein in Tafeln

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 558.

krystallisirendes Bariumsalz mit 3 Mol. Wasser und ein weisses in Wasser unlösliches Bleisalz bildet.

b) Eine Bibromsalicylsäure



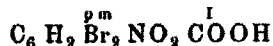
die farblose bei 221° schmelzende Nadeln giebt und deren Lösung sich mit Eisenchlorid tief violett färbt. Einige Salze dieser Säure wurden untersucht.

2) Edgar F. Smith hat die von mir und Burghard dargestellte Parametabrombenzoësäure

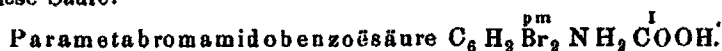


vom Schmpkt. 229° in eine

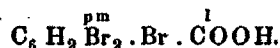
a) Parametabromnitrobenzoësäure



durch Nitriren übergeführt, diese Säure bildet zarte, farblose Nadeln und schmilzt bei 162°. Es wurde ihr Natrium-, Kalium-, Blei-, Barium-, Calcium- und Magnesium untersucht. Diese Säure ist wahrscheinlich dieselbe, welche ich gemeinsam mit Angerstein auf andere Art dargestellt habe. Bei Behandlung mit Zinn- und Salzsäure giebt diese Säure:



Diese Verbindung besteht aus farblosen Nadeln, die bei 225° schmelzen. Ihr Barium-, Strontium-, Calcium- und Kupfersalz wurden untersucht. Mit Säuren verbindet sie sich, wie es scheint, nicht mehr. Diese Säure soll noch mit Wasserstoff behandelt werden, um sie zu entbromen, damit dann die Beziehung der Carboxylgruppe zur Amidogruppe erkennbar wird. Ihre Diazoverbindungen geben mit Bromwasserstoff eine Tribrombenzoësäure



Dieselbe schmilzt bei 195°, bildet aus Alkohol krystallisirt, da sie in Wasser kaum löslich ist, kleine farblose Nadeln. Ihr leicht lösliches Bariumsalz krystallisirt mit 5 Mol. Wasser.

Neben diesen Säuren wurde hier noch



vom Schmpkt. 218° erhalten. Die in farblosen Nadeln krystallisirende Säure färbt sich mit Eisenchlorid violett. Ihr Natrium- und Bariumsalz wurden untersucht.

b) E. F. Smith hat ferner aus Orthobromnitrobenzoësäure (Schmpkt. 177°) die Amidosäure



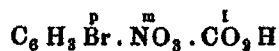
(Schmpkt. 180°) (ist noch zu entbromen) und aus dieser eine



dargestellt. Diese Säure bildet farblose Nadeln und scheint bei 150° zu schmelzen. Ihr in Warzen sich absetzendes Bariumsalz enthält kein Krystallwasser.

3) Metaamidobenzoëssäure aus Parabromnitrobenzoëssäure.

J. W. Raveill hat die Parabrombenzoëssäure (Schmpkt. 248°—251°) in

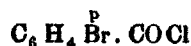


(Schmpkt. 199°) und diese in

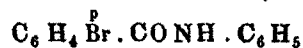


verwandelt, aus welcher Säure dann durch Wasserstoff, aus Natriumamalgam und Wasser, alles Brom entfernt und durch Wasserstoff ersetzt wurde. Die so entstandene Metaamidobenzoëssäure bildete zu Warzen vereinte Nadeln, schmolz bei 173—174°, bildete ein lebhaft grünes Kupfersalz, ein sehr lösliches Bariumsalz mit 4 Mol. Krystallwasser und eine in Nadeln krystallisierende salzsaure Verbindung.

Zu einem anderen Zweck wurde aus der Parabrombenzoëssäure das krystallisierende Chlorid



und aus diesem das in farblosen Blättern krystallisierende Anilid

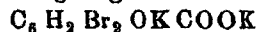


(Schmpkt. 197°) dargestellt.

4) Bibromsalicylsäure und Bromnitrosalicylsäureamid.

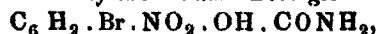
R. Rollwage hat ferner die aus Salicylsäure und Brom entstehende Bibromsalicylsäure genauer untersucht.

Die Säure bildet farblose Nadeln, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind und bei 219° schmelzen. Ihre Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett. Es wurde ein Barium-, Blei- und Ammonsalz der Säure untersucht. Diese Säure sollte durch Ueberführung der Hydroxylgruppe in die Amidogruppe in eine Bibrombenzoëssäure übergeführt werden. Dies gelang bisher nicht, da kein Salz



dargestellt werden konnte. Noch weniger gelingt die Darstellung eines solchen Salzes mit einer Monobromsalicylsäure.

Wird z. B. Bromsalicylsäure mit Kalilauge im Ueberschuss gemischt und dann die Lösung mit Silbernitrat versetzt, der Niederschlag getrocknet und mit Jodäthyl gekocht, die Masse mit Alkohol ausgezogen und der Auszug mit alkoholischem Ammoniak hoch erhitzt, so erhält man nur Bromsalicylsäureamid. Dies giebt nitrit



eine starke Säure.

## 5) Tribrombenzoësäure.

H. Vollbrecht liess Brom auf Metaamidobenzoësäure einwirken und untersuchte die wenig bekannte so entstehende Tribromamido-  
benzoësäure



(Schmpkt. 170.5°). Das Kalium-, Natrium-, Barium-, Bleisalz und der Aethyläther der Säure wurden analysirt und die Amidosäure übergeführt in eine

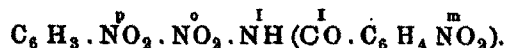


(Schmpkt. 186.5°). Sie bildet Nadeln und ist in Wasser schwer löslich. Das in Tafeln krystallisirende Bariumsalz enthält 5½ Mol. Krystallwasser. Auch das Kalium-, Natrium-, Calciumsalz und der Aether der Säure wurden untersucht.

## IV. 1) Para-, Meta- und Orthonitrobenzanilid und Salpetersäure.

Es sollte durch diese Untersuchung nachgewiesen werden, dass aus diesen Nitrobenzaniliden, wenn sich in ihnen die Benzimido- und Nitrogruppe in der Orthobeziehung befinden, bei weiterer Nitrirung eine Orthoparanitroverbindung entsteht und dass umgekehrt, hat man Paranitrobenzanilid, aus diesem beim Nitriren dieselbe Paraortho-Verbindung sich bildet, während die Metanitroverbindung andere Dinitroverbindungen geben muss. Bei der sehr mühsamen Untersuchung ergab sich, dass die Nitrirung sich in diesen Fällen auch noch auf die Benzoylgruppe erstreckt und zwar bemerkt man einen Einfluss der Nitrogruppe in der Anilingrouppe auf die Nitrirung der Benzoylgruppe. Diese Untersuchung ist von E. v. Schwartz ausgeführt worden.

a) Das sog. Paranitrobenzanilid (Schmpkt. 199°) giebt nitirt ein Trinitrobenzanilid vom Schmpkt. 165°, welches sich spalten lässt in Metanitrobenzoësäure und Dinitroanilin vom Schmpkt. 176°, ist also wohl



Diese Verbindung giebt beim Amidiren eine sehr zersetzliche Base, wahrscheinlich eine Anhydrobase.

b) Das Orthonitrobenzanilid (Schmpkt. 94°) giebt nitirt genau dasselbe Trinitrobenzanilid, hierdurch wird die oben angeführte Formel bestätigt.

c) Das Metanitrobenzanilid (Schmpkt. 154°) giebt mit Salpetersäure behandelt nicht weniger als drei Trinitrobenzanilide (Schmpkt.: 178°, 202°, 212°). Nur die bei 178° schmelzende Verbindung konnte etwas genauer untersucht werden. Dieselbe lässt sich spalten: in ein Nitroanilin vom Schmelzpunkt 175°, das wohl kaum mit dem früher erhaltenen, gleich hoch schmelzenden identisch



ist, und eine Säure, die bisher freilich nur durch den Wassergehalt ihres Bariumsalzes, das in schönen gelblichen derben sehr löslichen Nadeln krystallisirte, als Ortho-nitrobenzoësäure erkannt wurde. Die beiden anderen Trinitroverbindungen erlitten beim Spalten zu tiefgehende Zerlegungen.

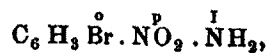
Bei dieser Gelegenheit muss der beachtenswerthe Umstand angeführt werden, dass wie früher Mears angeführt hat (diese Ber. IX, 774) bei der Nitrirung von Benzanilid neben der Para- und Ortho-nitroverbindung auch noch eine ganz stetig bei 144° schmelzende schön krystallisirende Mononitroverbindung entsteht. Diese Angabe ist von v. Schwartz bestätigt worden.

Mears hat aus dieser Verbindung bei 108° schmelzendes Metanitrilanin abgeschieden, trotzdem ist diese Verbindung nicht das aus Metanitrilanin (aus Dinitrobenzol vom Schmpkt. 90°) und Benzoylchlorid entstehende Metanitrobenzanilid, das genau bei 154° schmilzt, wovon sich E. v. Schwartz überzeugt hat. Ob das bei 144° schmelzende Mononitrobenzanilid vielleicht eine Verbindung von zwei isomeren Mononitrobenzaniliden ist, konnte bisher nicht festgestellt werden.

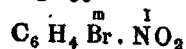
## 2) Nitranilide und Brom.

Diese der vorhergehenden entsprechende Untersuchung ist von Herbert M. Johnson ausgeführt worden.

Wird Paranitrobenzanilid (Schmpkt. 199°) mit Brom behandelt, so entsteht Orthobromparanitrobenzanilid (Schmpkt. 160°) in farblosen langen Nadeln. Kalilauge giebt mit dieser Verbindung Benzoësäure und Orthobromparanitroanilin



das kleine, gelbe, in Wasser und Alkohol lösliche, bei 104.5° schmelzende Nadeln bildet, die Körner bereits aus Nitroorthodibrombenzol (Schmpkt. 58.5°) und Ammoniak erhalten hat. Diese Verbindung giebt beim Ersetzen der Amidogruppe durch Wasserstoff Nitrobrombenzol



(Schmpkt. 56°) in kleinen gelblichen Prismen. Beim Amidiren entsteht aus dem Bromnitrobenzanilid Orthobromparaamidbenzanilid (Schmpkt. 205°), das aus Alkohol in farblosen Blättern krystallisirt. Da die Amidirung mit Eisessig vorgenommen worden war, so entstand neben dieser Verbindung Paracetamidobrombenzanilid, das aus Alkohol in grossen glänzenden Tafeln zu erhalten, in denen es sehr schwer löslich ist.

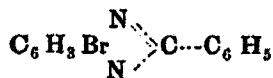
Neben dem Paranitroorthobrombenzanilid entstand stets etwas Paranitrobromanilin (Schmpkt. 203—204°)



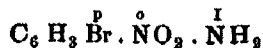
Wird Orthonitrobenzanilid mit Brom behandelt, so entsteht Parabromorthonitrobenzanilid



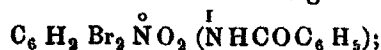
es bildet schöne, gelbliche Tafeln, die bei 137° schmelzen; dieselbe Verbindung entsteht, wie Meinecke gezeigt hat, wenn Parabrombenzanilid nitriert wird. Bei der Behandlung mit Wasserstoff im Entstehungszustand hat Johnson dieselbe Anhydrobase



(Schmpkt. 200°) erhalten, die Meinecke aus seiner Verbindung darstellte. Das Parabromorthonitranilin

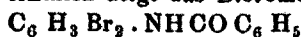


aus diesem Bromnitrobenzanilid bildete gelbe in Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmpkt. 112–113° C. Hier entstand ebenfalls neben der Monobrom- eine Bibromverbindung



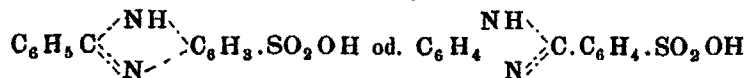
auch diese Verbindung hat Meinecke beobachtet, sie bildet kleine gelbe Nadeln und schmilzt bei 194–195° C.

Ein auffälliges Verhalten zeigt das Bibrombenzanilid



(Schmpkt. 134°), aus Benzanilid und Brom bereitet. Werden die farblosen Blätter dieser Verbindung mit rauchender Salpetersäure behandelt, so wird Brom ausgetrieben und es entsteht Monobromdinitrobenzanilid in kleinen, farblosen Nadeln, die bei 221° schmelzen. Dieselbe Verbindung entsteht aus Orthonitromonobrombenzanilid und rauchender Salpetersäure.

Endlich sei noch erwähnt, dass Johnson auch die Sulfigruppe (SO<sub>2</sub> OH) in das Anhydrobenzoyldiamidobenzol eingeführt und von der so erhaltenen sehr zersetzlichen Säure

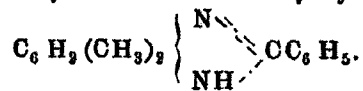


das gut krystallisierende Barium- und Natriumsalz dargestellt hat.

#### V. Anhydrobasen.

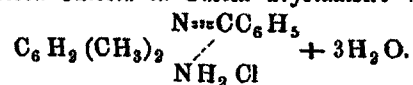
1) Wird nach F. Boyes Xylidin, aus Steinkohlentheerxylöl (Sdpkt. 138–140°) durch Nitriren und Amidiren gewonnen, mit Benzoylchlorid behandelt, so entsteht  $\alpha$ -Benzoylxylidin (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · (NH · CO C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)), welches oft aus Alkohol umkrystallisirt, schöne farblose Nadeln giebt, die bei 192° schmelzen. Kocht man diese Verbindung mit starker Salpetersäure und fällt die entstandene Nitroverbindung

mit Wasser aus und krystallisirt sie aus Alkohol um, so entstehen gelbe Nadeln  $C_6H_2NO_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot (NH \cdot COC_6H_5)$  (Schmpkt. 184.5°). Mit Wasserstoff aus Zinn und Eisessig giebt diese Nitroverbindung das Acetat des  $\alpha$ -Anhydrodiamidobenzoylxylo



Dasselbe giebt mit Natronlauge die Base, welche mit einem Molekül Krystallwasser krystallisirt. Sie bildet aus Alkohol krystallisirt farblose Nadeln, die bei 195° schmelzen. Diese Base lässt sich nicht, wie Amidverbindungen, benzoyliren, auch Amyl konnte in dieselbe nicht eingeführt werden. Es wurden das gut krystallisirende Chlorid, Nitrat, ein Sulfat und ein Oxalat der Base untersucht.

$\beta$ -Xylidin aus käuflichem Xylidin (Sdpkt. 198—210°) wurde mit Benzoylchlorid behandelt, es entsteht dann  $\beta$ -Benzoylxylidin  $C_6H_2(CH_3)_2(NH \cdot COC_6H_5)$  (Schmpkt. 140°) in farblosen Nadeln. Die Nitroverbindung desselben  $C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot (NH \cdot COC_6H_5)$  bildet, aus Alkohol krystallisirt, lange bei 178° schmelzende Nadeln. Wird diese Verbindung amidirt, so scheint eine zweite Anhydrobase zu entstehen, deren Chlorid in Tafeln krystallisirt von der Formel:



Aus den beschriebenen Benzoylverbindungen wurden auch die Xylidine abgeschieden und einige Salze derselben untersucht.

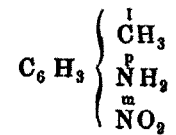
2) a. Auf meine Veranlassung hat E. v. Schack, ehe die Mittheilung von Ladenburg (d. B. VII, 1133) veröffentlicht worden war, eine ganz entsprechende Untersuchung unternommen, bei dieser Gelegenheit wurden ausserdem folgende Beobachtungen gemacht.

Die farblosen Nadeln von Benzmesidin  $C_6(CH_3)_3H_2 \cdot NHCO C_6H_5$  (Schmpkt. 204°) geben neben einem trinitirten Benzmesidin (farblose bei etwa 300° schmelzende Nadeln); Mononitrobenzmesidin  $C_6(CH_3)_3H \cdot NO_2 \cdot NHCO C_6H_5$ , in farblosen bei 168.5° schmelzenden Krystallen. Aus dieser Verbindung kann das Nitromesidin in goldgelben bei 75° schmelzenden Nadeln abgeschieden werden. Aus diesem Nitromesidin wurde mit krystallisirtem Metanitrobenzoylchlorid das Metanitrobenzmesidin dargestellt

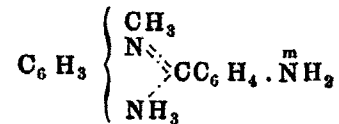
$C_6(CH_3)_3H_2 \cdot (NH \cdot COC_6H_4 \overset{i}{NO_2})$  farblose Prismen, Schmpkt. 205°. Wird diese Verbindung nitriert, so entsteht neben Metanitrobenzodinitromesidin  $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2(NH \cdot CO C_6H_4NO_2)$  (farblose Nadeln, Schmpkt. 307°), das Metanitrobenzmononitromesidin  $C_6(CH_3)_3 \cdot NO_2 H(NH \cdot CO C_6H_4 \cdot NO_2)$  (farbl. Kryst., Schmpkt. 207°). Diese Verbindung zerfällt mit Salzsäure auf 150°

erhitzt in Nitromesidin und Metanitrobenzoesäure. Da diese Verbindung schwer in grossen Mengen herzustellen ist, so konnte sie nicht zu beabsichtigten Versuchen weiter verwendet werden.

b. Metanitrobenzparatoluid  $C_6(\overset{p}{CH_3})H_4 \cdot \overset{i}{NH} \cdot (CO C_6 H_4 \cdot NO_2)$  (farblose bei  $162^\circ$  schmelzende Nadeln) giebt nitrit  $C_6(\overset{p}{CH_3})H_3 \cdot NO_2 \cdot (NH \cdot CO C_6 H_4 NO_2)$  (gelbe, lange bei  $188.5^\circ$  schmelzende Nadeln). Die Nitroverbindung kann leicht in Nitrotoluidin (Schmpkt.  $114-115^\circ$ ) also



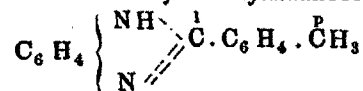
und Metanitrobenzoesäure übergeführt werden. Diese Verbindung gab beim Amidiren eine eigenthümliche Anhydroverbindung:



(farblose Blätter, Schmpkt.  $228^\circ$ ). Dieselbe krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser. Es wurde ihr Chlorid, Sulfat und Nitrat analysirt.

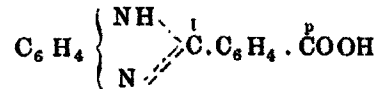
Ferner ist auf meine Veranlassung eine Reihe Anhydrobasen aus Orthodiamiden und Toluylsäure dargestellt worden, diese Untersuchungen sind unter der Leitung des Hrn. Dr. Brückner ausgeführt worden, der sie in Zusammenhang mit seinen Arbeiten über Toluylsäure veröffentlichten wird.

3) L. Hanemann hat Anhydrotoluyldiamidobenzol



(farblose Nadel, Schmpkt.  $268^\circ$ ) und seine Salze untersucht. Die Base entsteht entweder aus Orthodiamidobenzol und Paratoluychlorid, gleichzeitig mit Ditoluyldiamid, oder besser aus Orthonitranilin und Paratoluychlorid.

Diese Base kann zu einer in langen farblosen Nadeln krystallisirenden Säure

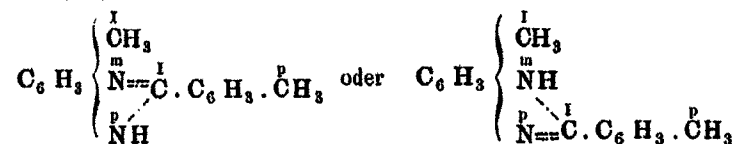


oxydirt werden.

Derartige Säuren geben eigenthümliche Basen durch Kohlensäure- und Wasseraustritt, wie J. Stoddard gefunden hat. Es soll versucht

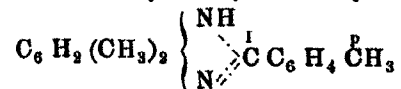
werden, ob einfachere gleichartige Basen nicht auch aus Amidobenzoësäuren zu erhalten sind.

4) D. O. Plate hat in entsprechender Weise das Anhydrotoluyldiamidotoluol



(farblose Nadeln) dargestellt. Es wurde das Chlorid, Sulfat und Nitrat der Base untersucht.

5) W. Fricke hat Anhydrotoluyldiamidoxylol



(farblose Nadeln, Schmpkt. 217°) dargestellt und das Sulfat, Chlorid und Nitrat der Base untersucht.

Noch in Arbeit sind eigenthümliche Basen, die aus Salicylsäurechlorid und Zimmtsäurechlorid mit Orthodiamiden und Amidon gebildet werden. Ferner untersuchten O. Kern und J. Pini die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Orthoamidobenzoësäure.

Hanemann hat Succinaphthil  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}(\text{CO C}_2\text{H}_4\text{CO})$  (farblose in Alkohol lösliche Nadeln, Schmpkt. 152°) und Succinaphthilamid (farblose in Alkohol unlösliche Nadeln, Schmpkt. 235°) nitriert; es entstehen gelbe Nadeln von Dinitrosuccinaphthil (Schmpkt. 250°). Das Succinaphthylamid gab in Eisessig lösliches Tetranitrosuccinaphthylamid  $(\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{NH})_2(\text{CO C}_2\text{H}_4\text{CO})$  in ganz feinen, farblosen Nadeln (Schmelzpunkt 225°), und in Eisessig unlösliches:  $(\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NO}_2)_4\text{NH})_2\text{CO C}_2\text{H}_4\text{CO}$  (Schmpkt. 256°). Bei der Amidirung dieser Verbindungen konnten keine zur Untersuchung geeigneten Verbindungen erhalten werden.

#### VI. Orthonitro- und Orthoamido-Benzonitril.

C. P. Baerthlein hat Orthonitrobenzoylchlorid auf vollständig gesättigtes, wässriges Ammonhydroxyd einwirken lassen und hat dann das so gebildete, in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche, in langen farblosen Nadeln krystallisirende Orthonitrobenzamid (Schmpkt. 174°) mit Phosphorsäureanhydrid bis auf 180° erhitzt, die erkaltete Masse mit Wasser ausgezogen und den in Wasser unlöslichen Rückstand in Alkohol gelöst. Aus dem Alkohol scheiden sich dann schöne, in kochendem Wasser leicht lösliche Nadeln von Orthonitrobenzonitril

$\text{C}_6\text{H}_4\overset{\text{O}}{\text{N}}\text{O}_2 \cdot \overset{\text{I}}{\text{C}}\text{N}$  mit dem Schmelzpunkt bei 109° C. aus.

Diese Verbindung wurde dann mit Zinn und mit Salzsäure gesättigtem Eisessig behandelt. Nach Entfernung des Zinns und der Salzsäure blieb das in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche

Orthoamidobenzonitril  $C_6H_4 \overset{0}{NH_2} \cdot \overset{1}{CN}$  zurück. Dasselbe bildet gelbliche Nadeln, die bei  $103^\circ$  schmelzen. Das sehr lösliche Sulfat, Nitrat und Chlorid der Base wurden untersucht.

Dies Orthoamidobenzonitril kann auch durch Erhitzen des Ammonorthonitrobenzoates erhalten werden.

## VII.

K. Buchka hat gefunden, dass Acetophenon bei sehr langsamer Nitrierung und starker Abkühlung nur schön krystallisiertes, bei  $80$  bis  $81^\circ$  schmelzendes, farbloses, mit Wasserdampf flüchtiges Mononitroacetophenon  $(C_6H_4 \cdot \overset{m}{NO_2})CO \cdot (CH_3)$  giebt.

Beim Behandeln mit Wasserstoff aus Zinn und Salzsäure wird in demselben eine Amidogruppe gebildet, ob gleichzeitig 2 oder 1 Mol. Wasserstoff auf 1 Mol. Amidoacetophenon aufgenommen wurden, konnte durch die Analyse nicht nachgewiesen werden.

Das Chlorid der Verbindung  $(C_6H_4 \cdot NH_3 Cl)CO(CH_3)$  ist sehr zerfließlich. Auch das Nitrat bildet sehr lösliche kleine Krystalle. Das Sulfat ist gleichfalls äusserst löslich.

Bei der Oxydation des Nitroacetophenons entstand Metanitrobenzoësäure. Wird Acetophenon nicht bei sehr starker Abkühlung nitriert, so entsteht neben dem eben besprochenen Nitroacetophenon bekanntlich ein Syrup, wird dieser oxydirt, so giebt er, wie es scheint, neben Metanitrobenzoësäure etwas Paranitrobenzoësäure (?). Die hochschmelzenden Krystalle, die neben dem Syrup bei der Nitrierung entstehen, sind Metanitrobenzoësäure.

Emmerling und Engler<sup>1)</sup> geben an, bei der Behandlung des Acetophenons mit Wasserstoff entstände der bei  $120^\circ$  schmelzende Isophenyläthylalkohol und neben diesem flüssiges Phenyläthylpinakon.

Buchka hat diesen Versuch wiederholt, konnte aber nur die mit Wasserdampf (bei  $100^\circ$ ) vollständig flüchtigen, bei  $120^\circ$  schmelzenden, farblosen Krystalle erhalten und diese veränderten sich bei wochenlangem Stehen mit Natriumamalgam in wässrigem Alkohol durchaus nicht.

Die Analyse dieser Krystalle spricht dafür, dass sie das Phenylpinakon  $(C_6H_5 \cdot COH \cdot CH_3)_2$  sind. Freilich kann die Analyse allein hier nicht entscheiden. Beim Nitriren geben diese Krystalle eine sehr zersetzliche Verbindung.

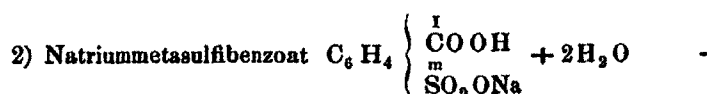
<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 1472.

### VIII. Ersetzung einer Diazogruppe durch die Sulfigruppe (SO<sub>2</sub>OH).

Hr. Dr. Wiesinger, unter dessen Leitung diese Versuche ausgeführt worden sind, hat früher auf meine Veranlassung versucht, die Diazogruppe durch die Sulfigruppe zu ersetzen, um so auch die Sulfverbindungen aus den Nitroverbindungen ableiten zu können. Eine solche Ueberführung würde von nicht geringer theoretischer Bedeutung sein. Dr. Wiesinger hat damals Metadiazimidobenzoësäure mit Schwefligersäure in eine Sulfibenzoësäure übergeführt<sup>1)</sup>, aber die Umsetzung erfolgte nicht glatt.

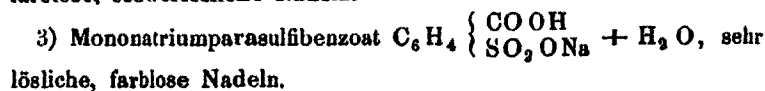
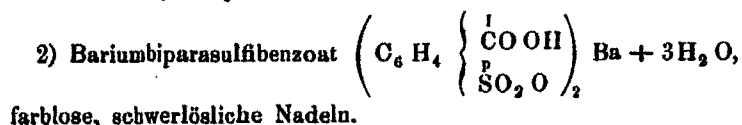
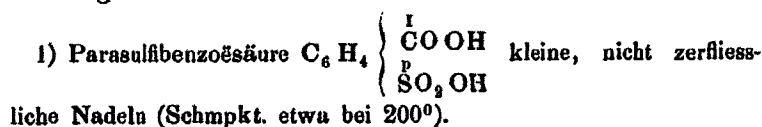
Dr. Wiesinger hat nun mit H. Vollbrecht gut getrocknete Metadiazimidobenzoësäure mit einer alkoholischen Lösung von Schwefligersäure behandelt. Nachdem keine Stickstoff-Entwicklung mehr beobachtet wurde, kochte man mit Bariumcarbonat und fällte das Bariumsulfibenzoat mit Alkohol aus, in dem das Bariummetamidobenzoat sehr löslich ist.

Es wurde untersucht:



Die Metasulfibenzoësäure bildet zerfliessliche Krystalle.

In gleicher Art wurde erhalten:



### IX. Jodecyan und Amide.

Dr. Frerichs und ich haben (d. Ber. IX, 776) Versuche beschrieben, die sich auf eine eigenthümliche Umsetzung der Amide mit Jodecyan beziehen. Orthodiamidobenzol und Jodecyan gaben eine

<sup>1)</sup> Dissert. Göttingen, 1874.

Base  $C_6H_4(NH_2)_2C$  oder  $(C_6H_4.NH_2.N)_2C$ . Um zwischen diesen beiden Formeln zu entscheiden, wurden folgende Versuche angestellt.

Zunächst wurde nach einer ergiebigen Darstellungsweise der Mononitroaniline gesucht und dieselbe, besonders für Para- und Metanitrilanilin, in folgendem Verfahren gefunden.

Anilinsulfat wird in viel kalter englischer Schwefelsäure gelöst und tropfenweise, bei starker Abkühlung mit der berechneten Menge rauchender, ebenfalls mit Schwefelsäure sehr stark verdünnter Salpetersäure zusammengebracht. Dann wird unter Abkühlung mit Wasser verdünnt und mit Rohsoda neutralisirt. Die Nitraniline werden darauf abfiltrirt und mit Wasser destillirt. Mit dem Dampf geht Ortho- und Meta- über, Paranitrilanilin bleibt zurück. Die getrockneten Nitraniline werden dann aus Wasser oder Benzol umkrystallisirt und so leicht getrennt.

Lässt man alle 3 Nitraniline aus Wasser krystallisiren, so erhält man schöne, lange, gelbe Nadeln, die ganz stetig nach viermal wiederholtem Umkrystallisiren bei  $94^\circ$  schmolzen. Sobald dieselben aber aus Benzol krystallisirt werden, spalten sie sich in Paranitrilanilin und Metanitrilanilin. Das ganz reine Orthonitrilanilin schmilzt bei  $71^\circ$ , das Metanitrilanilin bei  $114^\circ$ , das Paranitrilanilin bei  $147^\circ$ . Das Metanitrobenzanilid schmilzt bei  $155.5^\circ C$ .

Bei diesem Verfahren erhält man Para- und Metanitrilanilin sehr reichlich, die Orthoverbindung in verhältnissmässig geringer Menge, wahrscheinlich aus folgenden Gründen. Die Orthoverbindung wird am leichtesten zersetzt, am leichtesten weiter nitriert und ist am löslichsten, kann daher am wenigsten leicht vollständig aus den Lösungsmitteln herausgebracht werden.

Man sieht, das Anilin verhält sich hier beim Nitriren wie ein Mittelglied zwischen Benzanilid und Benzoesäure, giebt viel von der Meta-, aber auch von der Para- und Orthonitroverbindung; es spricht dies Verhalten dafür, dass die  $(NH_2.OSO_2OH)$ -Gruppe im Anilinsulfat sich sauer, ähnlich wie die saure Carboxylgruppe, verhält.

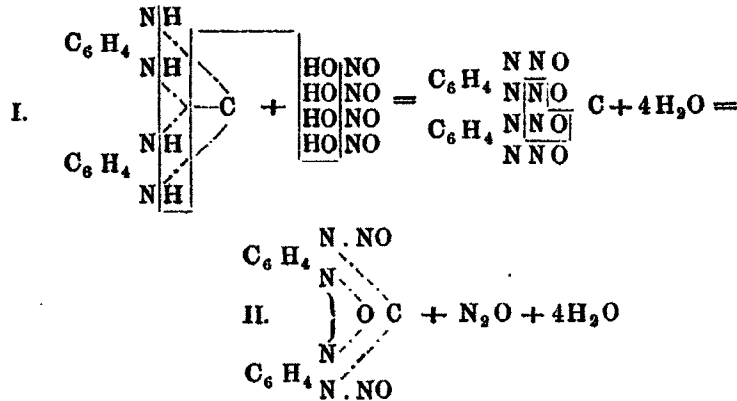
Wird die Base  $(C_6H_4.N_2H_2)_2C$  in Wasser fein vertheilt mit Salpetersäure behandelt, so wird die braune Verbindung schön roth und Gas entwickelt sich. Wird das Gemisch dann gekocht, so entweicht Stickoxyd und beim Erkalten scheidet sich ein sehr feiner, rother Niederschlag ab. Diese rothe Verbindung ist nur in heissem Eisessig etwas löslich und scheint aus dem Eisessig beim Erkalten in kaum bei sehr starker Vergrösserung sichtbaren rothen Krystallen sich abzuscheiden.

In Alkalihydroxyd löst sich die rothe Verbindung leicht mit brauner Farbe auf.



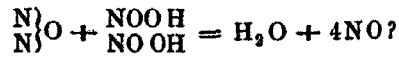
In Ammonhydroyd ist sie ebenfalls leicht löslich. Eine hierbei entstehende Ammonverbindung krystallisirt in langen, gelben Nadeln. Diese geben mit Säuren behandelt eine farblose Säure.

Die Analyse des rothen Niederschlages ergab die Zusammensetzung:  $C_{13}H_9N_5O_3$ . Man muss daher folgende Entstehung desselben annehmen:

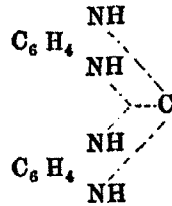


Diese Umsetzung steht mit dem wichtigen, in neuer Zeit vielfach beobachteten Verhalten der Imidoverbindungen, allgemein mit der Wirkung der Gruppen, die nur ein Wasseratom leicht oder überhaupt abgeben können, auf Salpetrigsäure, vollständig im Einklang.

Warum Stickoxyd und nicht Stickoxydul bei der Umsetzung auftritt, ist bisher nicht aufgeklärt worden, vielleicht giebt:



Nach diesen Beobachtungen kommt der Base, als weitaus wahrscheinlichste Zusammensetzung, die folgende zu:



Hr. Rabe hatte diese Versuche unter der Leitung von Dr. Friedrichs weiter geführt. Jodcyan und Anilin giebt, wie bekannt, Jodanilin und zwar das Jodanilin mit dem Schpkt. 83°, dasselbe Jodanilin entsteht aus Jod und Anilin, ist also wohl Orthojodanilin. Mit Benzoylchlorid giebt es ein Jodbenzanilid mit dem Schpkt. 180°. Es bildet lange, farblose Nadeln.

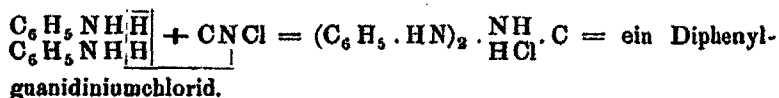
Wird Benzanilid (Schpkt. 163°) mit Jodeyan erhitzt, so entsteht ein Jodbenzanilid in röthlichen Blättchen, die bei 210° schmelzen. Das Jodanilin konnte aus dieser Verbindung in farblosen, silberglänzenden Blättchen abgeschieden werden. Es ist wahrscheinlich Parajodanilin.

Da das Jod des Jodeyans bei Einwirkung auf Anilin und Benzanilid stets in die Benzolgruppe eintritt, so suchte man diese durch Nitrirung für Jod weniger angreifbar zu machen. Zu diesem Zweck wurde Paranitranilin hergestellt und mit Jodeyan auf 110°–120° erhitzt.

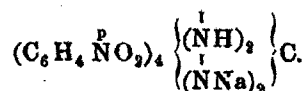
Es entsteht dann eine Verbindung, die schwer in Eisessig und Anilin, leichter in alkoholischer Natronlauge mit prachtvoll rother Farbe löslich ist und folgende Zusammensetzung zeigt  $(C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot NH)_4C$ . Entstanden nach folgender Gleichung:



Die Umsetzung entspricht hier also nicht der wichtigen Hofmann'schen Umwandlung des Anilins durch Chlorcyan.

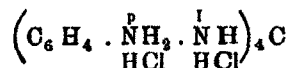


Die Verbindung soll Carboparanitrotetraimidobenzol genannt werden. Die Verbindung bildet sehr kleine rothe Krystalle, schmilzt über 300°, wird durch Salpetersäure nicht geändert. Giebt mit Natronlauge auf 100° erhitzt ein unlösliches gelbes Natriumsalz von der Formel:



Wird das Carboparanitrotetraimidobenzol lange Zeit mit Zinn und Salzsäure gekocht, so entsteht das Chlorid einer Base, die mit Natronlauge behandelt sich als Carboparaamidotetraimidobenzol  $[C_6H_4(\overset{p}{NH}_2)(\overset{i}{NH})_4]C$  erwies. Diese Verbindung bildet farblose Tafeln, schmilzt bei 138° C., ist unzersetzt flüchtig und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Das Chlorid



bildet kleine, meist röthliche Tafeln und ist in Wasser sehr leicht löslich.

Auch das sehr zersetzliche Nitrat der Base wurde dargestellt.



Obgleich einige der hier beschriebenen Verbindungen schwer zu kennzeichnen sind und sich von gewissen Diamidobenzolen und Diazo-hydroxybenzolverbindungen in der Zusammensetzung wenig unterscheiden, so machen diese Versuche doch die hier für diese neuen Verbindungen angenommenen Zusammensetzungen bereits höchst wahrscheinlich.

#### X. Benzanilid und Bernsteinsäurechlorid.

Es sei hier kurz angeführt, dass Hr. Dr. Frerichs, als er auf meine Veranlassung Bernsteinsäurechlorid auf Benzanilid einwirken liess, zu unserer grossen Ueberraschung ein prachtvoll krystallisirendes, salzsaures Salz einer ebenfalls sehr schön krystallisirenden, farblosen, sauerstofffreien Base  $C_{12}H_{16}N_4$ , die bei  $217^\circ$  schmilzt, erhielt. Die Base und ihre schön krystallisirenden Salze sind in Wasser nicht löslich, aber leicht löslich in Alkohol.

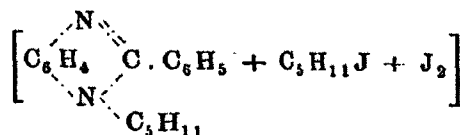
Es stimmt dies Verhalten gegen Wasser und Alkohol mit einer oft gemachten Beobachtung überein, dass eine Verbindung in der die Kohlenwasserstoffgruppen dem Gewicht nach sehr vorherrschen, die Löslichkeitsverhältnisse eines Kohlenwasserstoffs zeigt. Herrschen andere Bestandtheile vor, so wird die Löslichkeit von diesen bedingt.

Dr. Frerichs wird diese Base mit E. Böhnig weiter untersuchen. Um den Hergang bei der Bildung dieser Base kennen zu lernen, hat Dr. Frerichs auch bereits die Einwirkung von Benzanilid auf Phosphorsäureanhydrid einer genauen Prüfung zu unterziehen begonnen.

#### XI. Ueber die Einwirkung von Jodamyl und Jodamyl und Jod auf Anhydrobenzoyldiamidobenzol.

Ich habe A. Pichler veranlasst, die schön braunroth gefärbte Verbindung zu untersuchen, welche ich gemeinsam mit Sennwald bei der Einwirkung von Jodamyl auf Anhydrobenzoyldiamidobenzol, neben der von Sennwald untersuchten Verbindung beobachtet hatte.

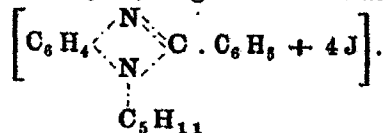
Diese Verbindung bildet dunkelbraunrothe, sehr dünne Tafeln, die wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol, noch leichter in kochendem Eisessig löslich sind und bei  $111-112^\circ$  schmelzen. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser. Ihre Zusammensetzung lässt sich durch die Formel:



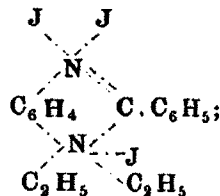
ausdrücken, sie ist also amyliertes Anhydrobenzoyldiamidobenzol, verbunden mit Jodamyl und Jod. Silbernitrat fällt nicht alles Jod aus



Verbindung. Diese schwarze, grünlich schillernde Verbindung bildet aus Alkohol krystallisirt, grosse dünne Tafeln, dieselben haben vielleicht (nach einigen Analysen) folgende Zusammensetzung:



3) Endlich wurde eine der rothen Amylverbindung ganz entsprechende Aethylverbindung hergestellt. Sie bildet hellrothbraune Blätter, die bei 154—155° schmelzen und folgende Zusammensetzung zeigen:



die weitere Untersuchung dieser Verbindungen behalte ich mir vor.  
Göttingen, im August 1877.

## Correspondenzen.

433. C. W. Blomstrand, aus Lund, im August 1877.

Während der Zeit seit meiner letzten Correspondenz sind verschiedene chemische Untersuchungen bei uns erschienen. Von den meisten sind doch schon die Hauptergebnisse durch die Verfasser selbst den Berichten mitgetheilt worden. Wo dem so ist, beschränke ich mich zur Hinweisung auf das somit schon im Voraus bekannte.

Ich mache den Anfang mit den werthvollen Beiträgen zur Kenntniss des Naphthalins, die, aus dem Laboratorium in Upsala hervorgegangen, in verschiedenen Aufsätzen sich in Oefvers. af. Sv. Vet. Ak. Forhandl. publicirt vorfinden.

Von P. T. Cleve werden Versuche mitgetheilt über Nitrosulfonsäuren, das Sulfonaphthalid, die Naphthionsäure und einige neue Chlorderivate.

Die  $\alpha$ -Nitronaphthalinsulfonsäure entsteht bei Nitrirung der  $\alpha$ -Sulfonsäure, wurde aber vorzüglich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitronaphthalin dargestellt. Die Säure krystallisirt mit 4 aq.

in langen, strohgelben Prismen, löst sich leicht in Wasser, aber schwer bei Gegenwart von Schwefelsäure, so dass sie sich damit aus der Wasserlösung ausfällen lässt. Das Ueberführen zu Barium- oder Bleisalz kann also vermieden werden. Die Salze sind überhaupt leicht krystallisierbar, von lichtgelber Farbe, z. B. das Kaliumsalz mit  $\frac{1}{2}$  aq. in grossen Tafeln, das Ammoniumsalz mit  $1\frac{1}{2}$  aq. in Nadeln, das Silbersalz wasserfrei in monoklinen Prismen, die Barium- und Bleisalze mit 3 aq. u. s. w. Der Aethyläther schmilzt bei  $101^{\circ}$ , das Chlorid bei  $113^{\circ}$ . — Die entsprechende Amidosäure bildet ein leichtes, krystallinisches Pulver. Bei Behandlung mit salpetriger Säure entsteht daraus die  $\alpha$ -Diazonaphthalinsäure  $C_{10}H_6\left\{\begin{array}{l} NN \\ SO_3 \end{array}\right\}$  in gelblichen, nicht besonders explosiven Nadeln und endlich aus dieser beim Erhitzen mit Wasser das  $\alpha$ -Dioxylnaphtalin  $C_{10}H_6(OH)_2$  in schwierig rein zu erhaltenden Nadeln, die sich nicht ohne Zersetzung schmelzen lassen. Die Lösung in Alkalien wird leicht unter Sauerstoffaufnahme braun.

Aus diesen Ergebnissen wird zuletzt die Folgerung gezogen, dass in dem enthaltenen Dioxynaphtalin beide OH die  $\alpha$ -Stellung einnehmen, wobei doch wohl mit  $\alpha$  diejenigen Angriffspunkte bezeichnet werden mögen, die den zwei wasserstofffreien Kohlenstoffatomen am nächsten liegen.

Die  $\beta$ -Nitrosulfonsäure entsteht bei Nitrirung der  $\beta$ -Sulfonsäure neben einer dritten, deren Bariumsalz sich leichter in Wasser löst. Die freie Säure bildet leicht lösliche, gelbe Nadeln. Die Salze sind meistens schwer löslich. Die Kalium- und Ammoniumsalze sind beide wasserfrei. Das Bariumsalz mit 1 aq. ist auch in kochendem Wasser schwer löslich. Der Aethyläther schmilzt bei  $114^{\circ}$ , das Chlorid bei  $125.5^{\circ}$ . Die  $\beta$ -Amidosulfonsäure krystallisirt in Tafeln wasserfrei oder in Prismen mit 2 aq. Das Diazoderivat liess sich nicht rein erhalten.

Schon 1837 beobachtete Berzelius als Nebenprodukte bei Darstellung der Sulfonsäure zwei in Wasser unlösliche Körper, das Sulfonaphtalid und Sulfonaphtalin. Nur das eine von diesen, das in Alkohol schwerer lösliche Sulfonaphtalid, liess sich in hinreichender Menge erhalten. Feine, weisse Nadeln, die bei  $175.5^{\circ}$  schmelzen. Zusammensetzung  $(C_{10}H_7)_2SO_2$ . Bei Behandlung mit  $PCl_5$  bilden sich das  $\beta$ -Sulfonchlorid, Schmpkt.  $212^{\circ}$ , und ein bei  $53^{\circ}$  schmelzendes  $\beta$ -Chlornaphtalin  $C_{10}H_7Cl$ , das auch aus  $\beta$ -Naphtol mit  $PCl_5$  erhalten wird. Es wäre also der Körper  $\beta\beta$ -Sulfonaphtalid.

Die Naphtionsäure, aus Naphtylamin mit Schwefelsäure dargestellt, wurde in Alkohol aufgeschlemmt, durch salpetrige Säure in Diazonaphtionsäure  $C_{10}H_6\left\{\begin{array}{l} N \\ SO_3 \end{array}\right\}N$  übergeführt. Gelbliches, explosives Pulver. Die Ueberführung in Dioxynaphtalin gelang nicht. Es wurde also mit  $PCl_5$  destillirt.

Das erhaltene Dichlornaphtalin war dasjenige von Faust und Saame von 67.5° Schmpkt., weshalb aus verschiedenen Gründen angenommen wird, dass  $\text{SO}_2$ , OH und  $\text{NH}_2$  beide die  $\alpha$ -Stellung in demselben Benzolcomplexe einnehmen.

Von Chlorderivaten des Naphtalins werden ferner zwei Dichlornaphtaline beschrieben, durch Destillation der Chloride der beiden Sulfonsäuren mit  $\text{PCl}_5$  erhalten, nämlich sog.  $\delta$ -Dichlornaphtalin vom Schmpkt. 114° aus der  $\alpha$ -Säure und  $\epsilon$ -Dichlornaphtalin vom Schmpkt. 135° aus der  $\beta$ -Säure.

Die von A. Atterberg (i. c.) gelieferten Beiträge zur Kenntniss der Chlornaphtaline; über die Einwirkung von Chlor und Phosphorpentachlorid auf Nitronaphtaline, sind schon vom Verfasser selbst den Berichten mitgetheilt. B. IX, 926, 1187, 1730 ff.

In einer Akad. Abhandlung (Upsala 1877) wird endlich von O. Wichman alles bisher über die Chlornaphtaline Bekannte nebst eigenen Beiträgen zur Kenntniss derselben zusammengestellt. Es werden beschrieben:

A) Additionsprodukte: Das Dichlorid  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2$ , das Tetrachlorid  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_4$ , das  $\alpha$ -Monochlortetrachlorid  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_4$  von 131.5° Schmpkt. und eine  $\beta$ -Modification, aus  $\beta$ -Monochlornaphtalin mit Chlor erhalten, das bei gewöhnlicher Temperatur syrpförmig ist; ferner Dichlortetrachlorid  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Cl}_4$  in 3 Formen:  $\alpha A$  Schmpkt. 172°,  $\alpha B$  ölförmig, beide aus  $\alpha$ -Dichlornaphtalin und  $\beta$  aus  $\beta$ -Dichlornaphtalin, vom Schmpkt. 172° und auch im übrigen von dem unter  $\alpha A$  erwähnten sehr wenig verschieden, aber der Entstehung wegen bis weiteres als selbstständige Verbindung angenommen. Trichlordichlorid  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_3\text{Cl}_2$  in 2 Formen:  $\alpha$  aus  $\gamma$ -Dichlornaphtalin mit Chlor, Schmpkt. 93°, und  $\beta$  Schmpkt. 152° aus Monochlornaphtalin in Essiglösung. Ein nebenbei entstehender Körper von 195° Schmpkt. scheint der Analyse nach ein Acetylderivat  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}$  zu sein.

B) Substitutionsprodukte: Monochlornaphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}$ ,  $\alpha$  Kochpkt. 254°,  $\beta$  Schmpkt. 55.5°, Kochp. 256—258°. Dichlornaphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2$  in 7 Formen:  $\alpha$  Schmpkt. 35° aus dem Tetrachlorid mit Kali,  $\beta$  z. B. aus demselben bei Destillation Schmpkt. 67°,  $\gamma$  aus Nitronaphtalin mit Chlor (Atterberg) Schmpkt. 107°,  $\delta$  Schmpkt. 114° und  $\epsilon$  Schmpkt. 135° (Cleve),  $\zeta$  Schmpkt. 83° (Atterberg) und  $\eta$  Schmpkt. 48° aus der  $\beta$ -Nitrosulfonsäure (Cleve). Trichlornaphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_3$  in 4 Formen:  $\alpha$  Schmpkt. 81° aus dem  $\alpha$ -Chlortetrachlorid mit Kali,  $\beta$  Schmpkt. 90°,  $\gamma$  Schmpkt. 103° und  $\delta$  Schmpkt. 131°, sämmtlich aus Nitronaphtalinen (Atterberg). Tetrachlornaphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_4$  ebenfalls in 4 Formen:  $\alpha$  Schmpkt. 130° aus Dichlortetrachlorid mit Kali,  $\beta$  Schmpkt. 194° aus Nitronaph-



taline (Atterberg),  $\gamma$  Schmpkt.  $176^{\circ}$  aus  $\alpha$ -Dichlortetrachlorid  $B$  mit Kali und  $\delta$  Schmpkt.  $141^{\circ}$  aus  $\alpha$ -Trichlordichlorid mit Kali. Pentachlornaphtalin  $C_{10}H_3Cl_5$  von Gräbe aus Dichlornaphtochinon mit  $PCl_5$  und endlich Perchlornaphtalin  $C_{10}Cl_8$ . Die Existenz des sog. Heptachlordinaphtalins  $C_{20}H_9Cl_7$  von Faust und Saame wird bezweifelt.

In Bezug auf die Ansichten über die Constitution der Verbindungen u. s. w. muss ich auf die Abhandlung verweisen.

J. A. Carleson theilt Versuche mit (Vet. Ak. Oefvers.) über einige amidartige Derivate der Naphtalinsulfonsäuren oder die bei Einwirkung von Anilin, Aethylamin und Naphtylamin auf die Sulfonylchloride entstehenden Körper, wie  $C_{10}H_7SO_2.NHC_6H_5$  aus der  $\alpha$ -Säure bei  $112^{\circ}$ , aus  $\beta$ -Säure bei  $132^{\circ}$  schmelzend.

A. G. Ekstrand hat durch Beiträge zur Kenntniss der Sulfonsäuren des Retens (l. c.) seine früher erwähnten Untersuchungen über diesen Kohlenwasserstoff (B. IX, 855) weiter geführt. Bei längerer Einwirkung von Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht die Disulfonsäure  $C_{18}H_{16}(SO_3H)_2$ , zunächst als die schon von Fritsche beobachtete in haarfeinen Nadeln krystallisierende Doppelsäure mit  $5H_2O \cdot 2SO_2$ . Die reine Säure bildet leicht lösliche Nadeln mit 10 aq. Die Salze krystallisiren meistens in Nadeln. Die Barium- und Bleisalze sind ziemlich schwer löslich. Das Chlorid  $C_{18}H_{16}(SO_2Cl)_2$  krystallisirt aus Eisessig in Prismen, Schmpkt.  $175^{\circ}$ . — Bei Erwärmung mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht die Trisulfonsäure. Sie ist noch leichter löslich und giebt mit Schwefelsäure keine Doppelsäure. Das verschiedene Aussehen der Barium- und Bleisalze bei Anwendung von rauchender Säure allein (haarfeine Nadeln) oder in Gemisch mit gewöhnlicher Säure (lange Prismen) konnte auf eine Isomerie hinweisen. Die völlig gleiche Zusammensetzung (18 aq. bei  $15^{\circ}$  und 3 aq. bei  $100^{\circ}$ ) scheint doch dagegen zu sprechen.

Die fortgesetzten Untersuchungen von O. Petersson über die Molekularvolumina (Act. Soc. Ups.) sind vom Verfasser den Berichten mitgetheilt (B. IX, 1559, 1576), sowie auch die von O. Petersson und G. Ekman über das Atomgewicht des Selen (B. IX, S. 1210.).

So ebenfalls die somit in Vet. Ak. Oefvers. publicirten Untersuchungen von L. F. Nilsson über Chloroplatinate und Platinnitrite (B. IX, 1056, 1722 ff.)

Ueber Cyanverbindungen des Goldes von C. G. Lindbom (Lund's Univ. Arsskrift.). Die nächste Veranlassung dieser Untersuchung war meine schon vor längerer Zeit gemachte Beobachtung über das Vermögen der Golddoppelcyanüre additive Verbindungen zu geben. Es sind jedoch auch die einfachen Salze bisher

ziemlich unvollständig bekannt. Nach dem positiven Metalle geordnet werden folgende Salze genauer untersucht. Aurocyankalium  $K\text{Cy} \cdot \text{CyAu}$ . Himly's Methode mit Knallgold zeigte sich immer als die beste. Das reine Salz enthält kein Wasser. Auricyankalium  $K\text{Cy} \cdot \text{CyAuCy}_2 + 1\frac{1}{2}\text{aq}$ . Bildet sich ausschliesslich, wenn das angewandte Goldchlorid völlig neutral ist. Bei freier Säure tritt mit Cyankalium eine Zersetzung ein unter Bildung von Knallgold, woraus sich die gleichzeitige Entstehung von Aurosalz (Glasford und Napier) genügend erklärt. Der Wassergehalt wird gewöhnlich doppelt niedriger angenommen. Jodauricyankalium  $K\text{Cy} \cdot \text{CyAuJ}_2 + \text{aq}$  ist früher von mir analysirt worden. Bromauricyankalium  $K\text{Cy}_2 \text{AuBr}_2 + 3\text{aq}$ . Chlorauricyankalium  $K\text{Cy}_2 \text{AuCl}_2 + \text{aq}$ . ist, wie ich seinerseits bemerkte, nicht direct, wohl aber leicht aus dem Jodsalze mit Chlor zu erhalten. Aurocyannatrium  $\text{NaCy}_2 \text{Au}$ . Jodauricyannatrium ist kaum rein zu erhalten. Bromauricyannatrium  $\text{NaCy}_2 \text{AuBr}_2 + 2\text{aq}$ , direct mit Brom. Aurocyanammonium  $\text{AmCy}_2 \text{Au}$ . Schon bei  $100^\circ$  wird Cyanammonium abgegeben, bei  $150^\circ$  vollständig. Aurocyanbarium  $\text{Ba}^{\text{Cy} \cdot \text{CyAu}}_{\text{Cy} \cdot \text{CyAu}} + 2\text{aq}$ . mit den entsprechenden Auriverbindungen von Jod  $\text{BaCy}_4 \text{Au}_2 \text{J}_4 + 10\text{aq}$ , Brom  $\text{BaCy}_4 \text{Au}_2 \text{Br}_4 + 10\text{aq}$  und Chlor  $\text{BaCy}_4 \text{Au}_2 \text{Cl}_4 + 8\text{aq}$ . Aurocyanstrontium  $\text{SrCy}_4 \text{Au}_2 + 3\text{aq}$ , Jod-, Brom- und Chlor-Auricyanstrontium mit resp. 10, 7—10 und 8 aq. Aurocyancaesium  $\text{CaCy}_4 \text{Au}_2 + 3\text{aq}$ , Jod- und Bromauricyanstrontium, beide mit 10 aq. Aurocyancaesium wasserfrei, Bromauricyancaesium  $\text{CdCy}_4 \text{Au}_2 \text{Br}_4 + 6\text{aq}$ . Aurocyanzink wasserfrei, Brom- und Chlor-Auricyanzink mit 8 und 7 aq. Aurocyancobalt, Auricyanobalt  $\text{CoCy}_4 \text{Au}_2 \text{Cy}_4 + 9\text{aq}$ , Jod- und Brom-Auricyanobalt mit 10 und 9 aq. Die beiden Wasserstoffsäuren  $\text{HCy} \cdot \text{CyAu}$  und  $\text{HCy} \cdot \text{CyAu} \cdot \text{Cy}_2 + 1\frac{1}{2}\text{aq}$ . liessen sich wegen eintretender Zersetzung nicht in fester Form genügend rein zur Analyse erhalten. Dass doch Himly's Goldcyanid  $\text{Au}_2 \text{Cy}_6 + 6\text{aq}$  jedenfalls, wie schon Gmelin bemerkt, die Auricyanwasserstoffsäure enthält, wurde durch die Reactionen des Körpers ausser Zweifel gestellt.

Die hübschen Ergebnisse der Untersuchung von E. Berglund über die Imidosulfonsäure (Lund's Univ. Arsk.) sind schon in ihren Hauptzügen den Berichten mitgetheilt (B. IX, 252, 853), so wie auch (s. 1896) über die später aufgefundene wahre Amidosulfonsäure  $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$ , deren (wie die Säure selbst) überhaupt schön krystallisirende Salze jetzt vollständiger beschrieben vorliegen.

Die fortgesetzten Untersuchungen von P. Claisson, durch die unsere Kenntnisse von den schwefelhaltigen organischen Körpern wesentlich bereichert worden sind, finden sich ebenfalls in Lund's

Univ. Arsk. oder sind der Wissenschaftl. Akademie überliefert worden. Ich kann mich jedoch auf einfache Erwähnung derselben beschränken, weil sie schon entweder, wie die eingehende Untersuchung über die Einwirkung von Rhodankalium auf Monochloressigsäure im Auszuge den Berichten mitgeteilt worden sind (B. X, 1346) oder, wie diejenigen über das Aethylmercaptan (vgl. Ber. IX, 854), das Verhalten der Alkalisulfide zum Wasser, die Aethylsulfinsäure und die Thioglycolsäure in der Zeitschr. f. pr. Ch. sich wenigstens im Deutschen gedruckt finden.

In einer Akad. Abhandlung (Upsala 1871) von N. Engström wurden Analysen von einigen Mineralien mitgeteilt, die seltene Erdarten enthalten, nämlich dem Orthite und Vasite, dem Erdmannite, Tritomite und Archenite. Die Analysen, denen die Erfahrungen der späteren Zeit auf diesem Gebiete zum Nutzen gekommen sind, zeichnen sich, wie es scheint, durch Genauigkeit und Vollständigkeit vortheilhaft aus. Für den Orthit, von dem mehrere Analysen verschiedener Fundorte vorliegen, wurden die Formeln  $2(2\text{RO}, \text{SiO}_2) + 3\text{R}_2\text{O}_3, 4\text{SiO}_2$  mit 1 oder 2  $\text{H}_2\text{O}$ . Die erstere  $= \text{Si}_2(\text{R}_2)_3\text{R}_4\text{H}_2\text{O}_{26}$ , welche mit der neueren Formel des Epidotes zusammenführt, wird als die wahre Formel des unzersetzten Orthites angenommen. Dass der Vasit nur ein zersetzter Orthit sei, war im Voraus zu erwarten. Der Erdmannit und der Tritomit gehören beide, wie zuerst der Verfasser bemerkt hat, zur Reihe der borsäurehaltigen Mineralien (7–8 pCt.  $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Die Formel des ersteren scheint derjenigen des Datholithes am nächsten zu kommen. Der Archenit aus Ytterby enthält Tantal- und Kieselsäure in ziemlich derselben Menge und scheint ein Zersetzungsprodukt der zahlreichen Tantal-Niobate dieses Fundortes zu sein.

Unter dem Namen Homilit beschreibt S. R. Paykull ein ebenfalls borsäurehaltiges Mineral von Brevig zusammen mit Erdmannit. A. E. Nordenskjöld berichtet über einige tantalhaltige Mineralien von Uto, Mikrolit und Mangantantalit, über Cyrtolit von Ytterby und krystallisirten Thorit von Arendel. A. Sjögren beschreibt als neues Längbanmineral Barytocalcit  $\text{BaO}, \text{CaO}, 2\text{CO}_2$  (Geol. För. Förh.).

In einer in Lund ventilirten Akad. Abhandlung (Stockholm 1877) stellt H. Santesson eine grosse Menge von Bergartanalysen, zum grössten Theil an der geologischen Anstalt vom Verfasser selbst ausgeführt, kritisch zusammen, wodurch jedenfalls nicht unwichtige Beiträge zu diesem Theile der Geognosie geliefert werden. Die für jetzt fraglichen Gebirgsarten sind Gneiss mit 52, Hällefintgneis und Hällefinta mit insgesamt etwa 140 Analysen. Auf die näheren Auseinandersetzungen des Verfassers einzugehen, ist hier nicht der Platz.

434. G. Wagner, aus St. Petersburg, 26. Sept./8. Oct. 1877.  
Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am  
8./20. September 1877.

Hr. N. Menshutkin berichtet über den Einfluss der Isomerie unter den Alkoholen und Säuren auf die Esterbildung. Obgleich diese umfangreiche Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist und der Autor vorläufig nur die Einwirkung einiger gesättigter, wie ungesättigter, primärer und secundärer Alkohole auf Essigsäure erforscht hat, so liegen jetzt schon viele äusserst interessante Resultate vor. Bekanntlich haben bereits die HH. Berthelot und Péan de St. Gilles, freilich zur Zeit, wo die Isomerie der Alkohole noch nicht festgestellt war, sowohl die Mengen der Essigsäureester, welche aus molecularen Quantitäten Säure und verschiedenen zusammengesetzter (primärer) Alkohole gebildet werden können, als auch die Geschwindigkeit, mit der diese Reaction vor sich geht, bestimmt und den Schluss gezogen: alle Alkohole hätten sehr naheliegende Aetherificationsgrenzen und würden mit beinahe gleicher Geschwindigkeit aetherificirt. Die neuen Untersuchungen des Hrn. Menshutkin zeigen hingegen, dass, in Bezug auf die Raschheit und Grenze, nicht nur die primären Alkohole sich scharf von den secundären und tertiären, wie diese ihrerseits von einander, abzeichnen, sondern dass auch die gesättigten Alkohole andere Geschwindigkeiten und Grenzen haben, als die ungesättigten, ja dass selbst das Moleculargewicht der Alkohole, grossen Einfluss auf diese beiden Momente der Aetherification ausübt. — Ohne mich in eine ausführliche Beschreibung der Methode, welche Hrn. Menshutkin bei der Ausführung seiner Untersuchungen das Arbeiten mit möglichst geringen Mengen Substanz erlaubte und deren Hauptzüge derjenigen von Berthelot und Péan de St. Gilles entnommen sind, einzulassen, will ich nur den Gang der Operation kurz angeben und hervorheben, dass man sich bemüht hat, dem Verfahren die grösste Genauigkeit anzupassen und den Einfluss verschiedener Agentien (wie z. B. des freien, von der Mischung der Säure und des Alkohols nicht eingenommenen Röhrenraums, des Druckes, der Einwirkung von Seiten der Säure auf's Glas und dergleichen mehr) auf die Aetherification berücksichtigt hat.

Die aus molecularen Mengen von Alkohol und Essigsäure (aus saurem essigsauren Kalium hergestellt. Schmpkt.  $+ 16.8^{\circ}$ ; Sdpkt.  $117.8^{\circ}$ ) bereiteten Mischungen <sup>1)</sup> wurden in mehrere Glasröhrchen

<sup>1)</sup> Die Mischung wurde in folgender Weise bereitet. Zu einer abgewogenen Quantität Alkohol gab man aus einer in Zwanzigstel eines Cubikcentimeters eingetheilten, Pipette etwas weniger, als die von der Theorie erforderte Menge Säure. Alsdann wurde die Mischung gewogen und die noch fehlende Menge Säure tropfenweise aus der Pipette hinzugesetzt. Der Fehler, welcher bei dieser Manipulation begangen wurde, war gewöhnlich kleiner als  $\pm 0.005$  Gr. Da er aber, je nach der

(von 1 Cc. Capacität) eingeschlossen<sup>2)</sup> und diese in einem besonders eingerichteten Glycerinbade erwärmt, wobei darauf Acht gegeben wurde, dass die Temperatur möglichst constant bei 153°—154° blieb. Um die Quantität der binnen eines gewissen Zeitraums aetherificirten Säure zu ermitteln, wurden die Röhren aus dem Bade herausgenommen, schnell abgekühlt, geöffnet und die Menge der rückständigen Essigsäure durch Titiren mit Barytwasser bestimmt.

Als die wichtigsten Momente der Aetherification, auf welche die Isomerie, das Moleculargewicht und der Gesättigungsgrad des Alkohols Einfluss ausüben, erwiesen sich die Anfangsgeschwindigkeit (d. h. die Geschwindigkeit der ersten Stunde der Reaction bei 154° in pCt. des gebildeten Aethers ausgedrückt) und die Grenze, wesshalb man sich auch bemüht hat, dieselben möglichst genau zu bestimmen. Da aber eine vollkommene Consequenz unter den Ergebnissen etliche Male wiederholter Versuche nicht zu erreichen war, was selbstverständlich von der nicht vollkommenen Genauigkeit der Methode herrührt, so werden zur Bezeichnung der Grenze und der Anfangsgeschwindigkeit die aus mehreren Experimenten abgeleiteten Mittelwerthe benutzt. Es sei noch bemerkt, dass man die grösste Sorgfalt dem Trocknen der Alkohole gewidmet hat; so wurden dieselben, nachdem je eine Reihe von Versuchen ausgeführt war, von Neuem über Baryt in zugeschmolzenen Kolben entwässert und erst dann zu neuen Experimenten verwendet.

Die Ergebnisse der mit primären Alkoholen ausgeführten Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

in Arbeit genommener Quantität der Reagenten, verschiedenen relativen Werth haben kann, so wird bei jedem Experimente der Factor, welcher das Verhältnis der zur Reaction verwendeten Menge Säure zu der = 1 angenommenen ganzen Mischung ausdrückt, neben dem theoretischen Factor angeführt.

<sup>2)</sup> Um einem Vorsehgehen der Reaction in Dampfform vorzubeugen, wurden die Röhren mehr als zur Hälfte von der Mischung angefüllt.

Reihe der Versuche	Factor	1 St.	2 St.	4 St.	7 St.	10 St.	14 St.	24 St.	36 St.	42 St.	48 St.	72 St.	96 St.	120 St.	144 St.	168 St.	
<i>Methyllessigsaures System: theorel. Factor = 0.6521; Anfangsgeschwindigkeit = 57.25; Grenze = 71.45. (Methylalkohol gereinigt vermittelst des Oxalats.)</i>																	
1	0.6518	57.11	64.63	68.25	69.68	69.54	70.01	70.46	70.50	71.60	71.50	71.64	71.50	71.64	71.50	71.64	71.50
2	0.6522	57.40	—	—	—	—	—	70.45	—	70.56	71.15	71.31	—	—	—	—	—
<i>Aethyllessigsaures System: theorel. Factor = 0.5660; Anfangsgeschwindigkeit = 46.60; Grenze 69.61. (Aethylalkohol rein dargestellt aus dem reinsten kafflichen Weingeist.)</i>																	
3	0.5664	46.26	—	—	65.28	—	66.76	66.90	—	—	—	69.47	—	69.42	—	—	—
4	0.5663	46.95	56.22	63.26	—	65.72	—	66.29	—	—	66.98	67.70	69.52	—	70.04	—	—
<i>Propyllessigsaures System: theorel. Factor = 0.5000; Anfangsgeschwindigkeit = 46.39; Grenze = 70.90. (Propylalkohol von Kahlbaum; Siedepunkt 95.7—96.5°.)</i>																	
5	0.4991	46.78	—	—	—	—	68.70	70.00	—	—	—	—	69.81	70.91	71.17	—	—
6	0.5004	45.96	56.62	62.89	67.35	—	68.04	68.48	—	—	69.13	—	69.70	69.86	70.64	—	—
7	0.4994	46.37	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	0.4994	46.47	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Isobutyllessigsaures System: theorel. Factor = 0.4477; Anfangsgeschwindigkeit = 45.40; Grenze = 73.46. (Isobutylalkohol von Kahlbaum; Siedepunkt 107.6—108.2°; Spec. Gewicht bei 0—0.8167°.)</i>																	
9	0.4472	45.91	—	—	—	—	68.64	69.58	—	—	71.12	—	—	—	—	—	—
10	0.4478	44.76	55.95	62.68	66.19	—	68.22	70.20	—	—	70.91	72.16	—	—	—	—	—
11	0.4477	44.98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	73.49	73.44	—	—	—
12	0.4477	45.77	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Octyllessigsaures System: theorel. Factor = 0.3157; Anfangsgeschwindigkeit = 46.56; Grenze 82.24. (Normaler Octylalkohol von Kahlbaum und Trommsdorff; Siedepunkt 194—196° [uncorr.])</i>																	
13	0.3158	46.54	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	0.3161	47.30	—	—	—	—	—	77.11	—	—	80.45	—	—	81.87	82.05	81.76	—

Reihe der Versuche	Factor	1 St.	2 St.	4 St.	7 St.	10 St.	14 St.	24 St.	36 St.	42 St.	48 St.	72 St.	96 St.	120 St.	144 St.	168 St.
15	0.8161	45.85	57.78	65.08	68.53	71.65	75.82	77.18	78.25	80.86	—	—	—	82.03	—	—
16	0.8163	—	—	—	—	—	—	—	—	—	80.65	—	—	82.77	82.99	—
<i>Cetyllessigsaures System</i> <sup>1)</sup> : <i>theoret. Factor = 0.1987.</i> (Aethyl von Kahlbaum und Trommsdorff: Schmelzpunkt 47.45—48°.)																
17	0.2000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
18	0.2221	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	0.1997	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	82.42	85.32
<i>Allylessigsaures System</i> : <i>theoret. Factor = 0.5084; Anfangsgeschwindigkeit = 36.80; Grenze = 61.88.</i> (Allylalkohol von Kahlbaum: Siedepunkt 90—97°.)																
20	0.5086	36.90	47.31	54.64	58.62	59.17	—	59.96	—	—	—	—	—	62.14	—	—
21	0.5092	36.71	—	—	—	—	—	60.08	—	—	—	—	61.89	61.69	—	—
<i>Benzyllessigsaures System</i> : <i>theoret. Factor = 0.3571; Anfangsgeschwindigkeit = 37.77; Grenze 63.97.</i> (Benzylalkohol: Siedepunkt 204—206° [uncorr.] <sup>1)</sup> )																
22	0.3572	37.87	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	64.17	63.90	—	—
23	0.3565	37.48	47.94	56.64	59.39	60.71	—	61.48	—	—	—	—	63.93	—	—	—
24	0.3561	37.95	—	—	—	—	60.20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>Styryllessigsaures System</i> : <i>theoret. Factor = 0.3092; Anfangsgeschwindigkeit = 37.21; Grenze = 64.58.</i> (Zimmtalkohol: Siedepunkt 249—254° [uncorr.]; Schmelzpunkt 30°)																
25	0.3098	37.22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26	0.3098	37.20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

<sup>1)</sup> Die Anfangsgeschwindigkeit wurde wegen der Schwierigkeiten, welche die Bereitung einer molecularen Mischung dieses Alkohols mit Essigsäure darbietet, nicht bestimmt. Die wirkliche Aetherificationsgrenze hält Hr. Menschutkin für höherliegend, als die gefundene. Von der Reinheit des Aethyls hat man sich durch fractionirte Krystallisation und durch Schmelzpunktbestimmungen der einzelnen Fractionen vergewissert.

Bevor wir zu der Besprechung aller dieser Resultate übergehen, erlaube ich mir den Umstand zu berühren, dass die von den HH. Berthelot und Péan de St. Gilles aufgestellten Grenzwerte mit denen, welche Hr. Menschutkin bestimmt hat, meistens nicht übereinstimmen. So folgern Berthelot und Péan de St. Gilles, aus einem einzigen 25 stündigen Versuche bei  $200^{\circ}$ , die Aetherification des methylessigsuren Systems werde erschöpft, sobald 67.5 pCt. der Säure ätherificirt sind, während nach den Bestimmungen des Hrn. Menschutkin als Grenze dieses Systems die Zahl 71.45 angesehen werden muss. Worin die Ursache dieser Nichtübereinstimmung liegen mag, weiss Hr. Menschutkin nicht anzugeben; was hingegen die Grenzwerte des äthylessigsuren Systems anbelangt, so glaubt er die Abweichung seiner Zahl von derjenigen der HH. Berthelot und Péan de St. Gilles dem Umstande zuschreiben zu können, dass die genannten Forscher die Röhren mit der Mischung nicht lange genug erhitzt haben. Und in der That haben sie aus einem Experimente, das bei  $170^{\circ}$  42 Stunden lang dauerte und aus einem anderen 38 stündigen bei  $200^{\circ}$  als Grenze die Zahl 66.5 abgeleitet. Nun ist aber aus der Tabelle ersichtlich, dass derselbe Werth bei dem mit diesen Versuchen vergleichbaren 48 stündigen erhalten, die Reaction aber dabei noch nicht erschöpft wird. Ebenso stimmen annähernd zwei andere Versuche der HH. Berthelot und Péan de St. Gilles nämlich ein 3 stündiger bei  $170^{\circ}$ , welcher 64.1 pCt. gab und ein 5 stündiger bei  $180^{\circ}$ , in dem 64.8 pCt. ätherificirt waren, mit dem 4 stündigen des Hrn. Menschutkin überein. Dass die Grenze von Berthelot und Péan de St. Gilles zu niedrig angegeben ist, kann endlich auch daraus geschlossen werden, dass diese Forscher aus 12 Versuchen die Mittelzahl 66.98 abgeleitet und dass also auch sie Daten erhalten haben, welche der von Hrn. Menschutkin bestimmten Grenze viel näher stehen, als die Zahl 66.5, welche sie, ohne Grund anzugeben, als den Erschöpfungspunkt der Reaction bezeichnen. Nur die für das benzylesigsure System aufgefundenen Grenzwerte stimmen überein. Berthelot und Péan de St. Gilles haben 43 Stunden lang bei  $210^{\circ}$  erhitzt und die Zahl 63.3 erhalten, während nach Hrn. Menschutkin die Reaction in der 48. Stunde bei  $154^{\circ}$ , nachdem sich 63.97 pCt. Säure ätherificirt haben, erschöpft wird.

Bei der Besprechung der Geschwindigkeit der Aetherification, zu der wir jetzt übergehen, unterscheidet Hr. Menschutkin die absolute Geschwindigkeit von der relativen. Unter dem ersten Titel versteht er das Verhältniss der ätherificirten Menge Säure oder Alkohol zu der ganzen Quantität derselben, die überhaupt in Arbeit genommen wurde; die relative Geschwindigkeit wird hingegen durch das Verhältniss bloss zu der Menge, die an der Reaction Theil nehmen kann



d. h. zur Grenze, ausgedrückt. Was die Geschwindigkeit der primären gesättigten Alkohole anbelangt, so zeichnet sich der Methylalkohol durch seine grosse Anfangsgeschwindigkeit (absolute = 57.25, relative = 80.1) scharf von den übrigen, welche eine gleiche absolute Anfangsgeschwindigkeit (etwa 46.5 pCt.) zu haben scheinen — die hierhergehörenden Daten differieren wenigstens so wenig von einander, dass sie nicht vollkommene Identität der Ungenauigkeit der Methode zugeschrieben werden kann — aus. Die niedrigsten Glieder der Reihe primärer gesättigter Alkohole (mit Ausnahme des  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) werden auch in den nächst späteren Stunden gleich schnell ätherificirt, ihre Geschwindigkeiten der ersten zwei, vier und sieben Stunden sind fast identische:

	1 St.	2 St.	4 St.	7 St.
Aethylalkohol	46.60	56.22	63.26	65.28
Propylalkohol	46.39	56.62	62.83	67.35
Isobutylalkohol	45.40	55.95	62.68	66.19.

Erst in der 7. Stunde zeigen sich kleine Verschiedenheiten, wobei die Alkohole mit grösserem Molekulargewicht schneller ätherificirt werden; übrigens fallen die Verschiedenheiten, da man hier der Grenze schon nahe ist, nicht gross genug aus. Isobutylalkohol überholt bereits in der 4. Stunde den Propylalkohol und erreicht 71 pCt., wogegen vom letzteren nur 69 pCt. ätherificirt werden. Bei Alkoholen von höherem Molekulargewicht, wie beim Octylalkohol, nimmt die Geschwindigkeit viel schneller zu; schon in der 2. Stunde ist sie = 57.78 und in der 4. = 65.08. Es kann also der Schluss gezogen werden, dass die absolute Raschheit der fortschreitenden Aetherification primärer gesättigter Alkohole mit dem Molekulargewicht überhaupt zunimmt, womit auch das Grösserwerden der Grenze im Zusammenhange steht.

Unter den relativen Anfangsgeschwindigkeiten findet dagegen ein regelmässiges Abnehmen mit dem Steigen des Molekulargewichts statt. Es wird nämlich die Geschwindigkeit mit dem Eintritte eines jeden neuen Kohlenatoms in das Molekül um circa 1.8 vermindert:

	Berechnet.	Gefunden.
Aethylalkohol	67.0	66.94
Propylalkohol	65.2	65.43
Isobutylalkohol	63.4	61.80
Octylalkohol	56.2	56.61.

Die berechneten Zahlen stehen also den gefundenen sehr nahe. Eine Ausnahme macht auch hier, wie bei den absoluten Anfangsgeschwindigkeiten, nur der Isobutylalkohol. Da aber die mit dem butyl-essigsäurem System ausgeführten Experimente für gut festgestellte <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Für die absolute Reinheit des Isobutylalkohols bürgt der Umstand, dass, obgleich nach der Ausführung einer jeden Reihe von Versuchen der Alkohol über Baryt stehen gelassen und einmal ausserdem noch mit  $\text{NaHO}$  gekocht wurde, um ihn von möglicher Weise vorhandenem Ester zu befreien, der Siedepunkt und auch das spec. Gewicht stets dieselben blieben.

angesehen werden müssen, so kann diese Abweichung nicht auf Rechnung eines Versuchsfehlers gesetzt werden, sondern ist mit grösserem Rechte der Isostructur des Alkohols zuzuschreiben. Die übrigen angeführten Alkohole sind ja alle normale, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass die für die primären Butylalkohole berechnete Zahl 63.4 in Wirklichkeit sich nur auf den normalen Butylalkohol bezieht. Hierüber werden jedenfalls künftige Versuche Entscheidung geben. Die relativen Geschwindigkeiten der späteren Stunden sind zwar nicht so genau bestimmt, wie die Anfangsgeschwindigkeiten, aber auch hier unterliegt das Fallen der Raschheit mit zunehmendem Molekulargewicht keinem Zweifel. Als Folge hiervon muss mit dem Molekulargewichte auch die zur Erreichung der Aetherificationsgrenze erforderliche Zeit zunehmen. Obgleich nun hierfür nicht genug Versuche vorliegen, tritt dieses schon aus den angeführten Zahlen hervor. So wird beim Methylalkohol die Grenze zwischen der 48. und 72. Stunde erreicht, die Aetherification des Aethylalkohols wird in der 72. Stunde erschöpft, die des Propyl-, Isobutyl- und Octylalkohol in der 96. Es erweist sich also die von Berthelot und Péan de St. Gilles aufgestellte Regel, die Grenze werde stets durch ein 40 bis 50 stündiges Erhitzen auf 200° erreicht, als eine unhaltbare.

Die ungesättigten Alkohole unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Anfangsgeschwindigkeiten nur sehr wenig:

	Absolute.	Relative.
Allylalkohol	36.80	59.46
Benzylalkohol	37.77	59.04
Zimmtalkohol	37.21	57.61.

Die absoluten Geschwindigkeiten sind um circa 10 kleiner, als die der gesättigten, aber doch bedeutend grösser, wie später gezeigt wird, als bei den secundären Alkoholen, wesshalb sie zu Charakteristik ungesättigter primärer Alkohole dienen können. Hr. Menschutkin hebt dabei hervor, dass aus diesen Daten der zur Zeit angenommene scharfe Unterschied zwischen den aromatischen und fetten Verbindungen sich gar nicht kund giebt und die aromatischen Radicale sich wie die anderen ungesättigten verhalten.

Wenn man die Aetherificationsgrenzen gesättigter primärer Alkohole untereinander vergleicht, so tritt vor allem auch hier die abgeordnete Stellung des Methylalkohols hervor; von dem Aethylalkohol an fängt die Grenze mit dem Molekulargewicht zu steigen an und zwar so, dass die Grenzwerte je zweier Homologen sich durchschnittlich um circa 2 unterscheiden.

	Gefunden.	Berechnet.
C H <sub>3</sub> OH	71.45	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	69.61	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	70.90	71.61

	Gefunden.	Berechnet.
$C_4 H_9 OH$	73.46	73.61
$C_8 H_{17} OH$	82.24	81.61
$C_{16} H_{33} OH$	87.17	—

Dieser Regelmässigkeit unterzieht sich die Grenze des Aethals nicht, aber Hr. Menschutkin hält sie nicht für festgestellt.

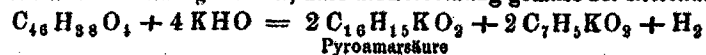
Was die Grenzen der ungesättigten primären Alkohole anbelangt, so sind auch sie, wie die Anfangsgeschwindigkeiten, bedeutend kleiner, als diejenigen der gesättigten.

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass die Verschiedenheit des Molekulargewichts einen bei Weitem grösseren Einfluss auf die Aenderung der Grenze ausübt, als es die HH. Berthelot und Péan de St. Gilles vermutheten.

Hr. Menschutkin verspricht in der nächsten Sitzung über die Aetherification secundärer Alkohole mitzuthellen, ist jetzt in dem Studium der tertiären begriffen und beabsichtigt künftig auch das Verhalten mehratomiger Alkohole und Phenole gegen Essigsäure, wie auch die Einwirkung verschiedener Säuren auf einen und denselben Alkohol kennen zu lernen.

Hr. Sagoumenny theilt für Hrn. Zinin „über Amarsäure und ihre Homologen“ mit. Hr. Zinin hat bereits früher gezeigt, dass Benzamaron bei längerem Kochen mit weingeistiger Kalilauge Desoxybenzoin und eine Säure, welche er Amarsäure nannte, liefert. Er hat auch damals, aus einigen analytischen Belegen, die Zusammensetzung der neuen Säure abgeleitet; jetzt aber, da eine grössere Quantität derselben hergestellt und sie eingehender untersucht ist, erweist sich die früher gegebene Formel nicht mehr haltbar. Die wirkliche Zusammensetzung der Säure ist  $C_{46} H_{42} O_8$ ; sie krystallisirt aus Alkohol mit 2 Mol. Wasser, verliert diese bei  $100^\circ$  und geht gegen  $140\text{--}150^\circ$  in das Anhydrid  $C_{46} H_{38} O_4$  über. Letzteres wird als eine farblose, durchsichtige, harzartige Masse, welche sogar unter  $100^\circ$  noch dickflüssig ist, erhalten. Uebergiesst man diese noch flüssige Masse mit Weingeist und mischt dann, so löst sie sich zuerst auf; alsdann erstarrt aber die Lösung zu einem Brei kleiner, nadelartiger Krystalle. Dabei erwärmt sich die Mischung von selbst und wenn von der Säure nicht wenig genommen und diese nicht mit viel Weingeist übergossen war, sogar bis zum Siedepunkte des Alkohols. Die Temperaturerhöhung rührt jedenfalls von dem plötzlichen Uebergange der Säure aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand her. Das reine Anhydrid schmilzt bei  $140.5^\circ$  und geht — in kleinen Quantitäten (3—4 Gr.) der Destillation unterworfen — ohne Rückstand und ohne Veränderung zu erleiden, über. Die Alkalisalze der Amarsäure haben die Eigenschaft, sich bei hoher Temperatur zu zersetzen. Die Zersetzung geht vollständig vor sich, wenn zu dem Alkalisalze freies Alkali hinzugesetzt,

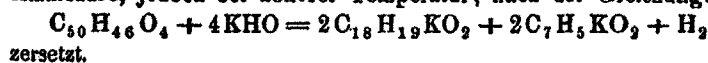
oder das Anhydrid mit überschüssigem Alkali erhitzt wird. Das Kaliumsalz zersetzt sich leichter, als das amarsaure Natron. Durch quantitative Versuche wurde nachgewiesen, dass die Zersetzung gemäss der Gleichung:



verläuft. Wenn beim Erhitzen des Gemisches des Anhydride (besonders des amarsauren Kaliums) mit KHO die Temperatur zu schnell erhöht wird, so entstehen gegen 200°, freilich in sehr geringer Menge, Nebenprodukte: eine ölige nach Benzol riechende Flüssigkeit und Benzophenon. Setzt man das Erhitzen bis 250° fort, so werden dieselben, offenbar auf Kosten einer Zersetzung pyroamar- und benzoösäuren Kalium sich bildenden Nebenprodukte erhalten. Die Pyroamarsäure ist leicht in Aether löslich und krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung in dicken, rhombischen Platten oder Prismen, welche gewöhnlich zu einer den ganzen Gefässboden einnehmenden Druse verwachsen. Ebenso leicht wird sie vom kalten, noch besser von siedendem Alkohol aufgenommen, ist aber aus weingeistigen Lösungen schlecht krystallisirbar; die Löslichkeit in Wasser, sogar in der Siedehitze, ist eine sehr geringe — wässrige Alkalien lösen sie dagegen leicht auf. Die neue Säure schmilzt in Capillarröhren bei 94°, destillirt (in Portionen von nicht mehr, als 4 Gr.) unzersetzt, entwickelt bei 200° nach Perubalsam und Pilzen riechende Dämpfe und schmeckt, wie auch die Lösungen ihrer Salze, ungemein bitter. Die Alkalisalze krystallisiren schlecht; beim Eindampfen einer wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes wird Ammoniak entwickelt und die freie Säure als Oel ausgeschieden; während der Verdunstung unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen setzen sich an der Oberfläche der Flüssigkeit an den Gefässwänden fasrige oder schuppenartige Rinden ab.

Die besprochene Zersplitterung der Amarsäure und die Zusammensetzung der Pyroamarsäure liessen Hr. Zinin das Vorhandensein des Radicals (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>) in der ersteren vermuthen. Sobald aber die Richtigkeit dieser Voraussetzung zugelassen war, erschien es nothwendig zu entscheiden, ob der Alkohol an dem Entstehungsprocess des Benzamarons (bei Einwirkung der Luft und KHO auf die weingeistige Desoxybenzoinlösung) oder an dem Zersetzen des Benzamarons vermittelst einer weingeistigen Kalilösung, betheiligt ist. Die erste Annahme bedingt die Existenz von Homologen des Benzamarons, aber sie wurde durch den Versuch nicht gerechtfertigt. Aus Lösungen in Methyl-, Isobutyl- und Amylalkohol entsteht ein und dasselbe Benzamaron. Es blieb also die zweite Voraussetzung übrig und der Versuch bestätigte ihre Richtigkeit. Das Erhitzen des Benzamarons in CH<sub>3</sub>OH, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH und C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH lieferte verschiedene Resultate. Mit dem Methylalkohol geht die Reaction langsam vor sich und es entstehen in grosser Menge harzartige Nebenprodukte; eine mit dem

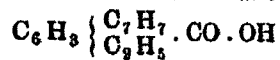
Amylalkohol veranstaltete Reaction lieferte nur harzartige, nicht krystallisirbare Substanzen; das Kochen der isobutylalkoholischen Lösung führt dagegen zum Ziele — es wurde die Isobutylamarsäure ( $C_{50}H_{46}O_6$ ) erhalten. — Letztere ist gut, besonders beim Erwärmen, in wässerigen kohlen-sauren und Aetzalkalien löslich. Ihre Alkalisalze haben, ebenso wie diejenigen der Amarsäure, die Eigenschaft der Seife: von überschüssigen Alkalien oder löslichen Alkalisalzen werden sie aus wässerigen Lösungen, je nach dem grösseren oder kleineren Ueberschusse des Alkalis, als Oel, oder in fester Form, ausgeschieden. Isobutylamarsaures Barium ( $C_{50}H_{46}BaO_6 + 2H_2O$ ) krystallisirt aus einer Mischung von 2 Vol. Alkohol (95 pCt.) und 1 Vol. Wasser in kleinen, mikroskopischen, zu Büscheln oder Kügelchen verwachsenen Nadeln. In Wasser ist die Säure fast unlöslich; 1 Theil der Säure verlangt 14 Theile siedenden Alkohols (95 pCt.) zur Lösung; vom Aether wird sie leichter aufgenommen, krystallisirt aber besser aus weingeistigen Lösungen, und zwar in rhombischen Platten. Vorsichtig erhitzt, schmilzt die Säure bei  $175-179^\circ$ ; während des Schmelzens entweicht Wasserdampf und es bleibt eine harzartige Masse, oder ein öliges, dickflüssiges, farbloses Liquidum zurück. Mit der Zeit verliert diese harzartige Masse die Durchsichtigkeit, wird porzellanartig, erleidet aber keine Gewichtsänderung. Das auf diese Weise erhaltene Anhydrid ( $C_{50}H_{46}O_4$ ) ist leicht in Aether löslich — hat man aber nicht besonders viel Aether genommen, so scheidet es sich auch sogleich in Krystallen, welche nicht so leicht aufgelöst werden, wieder aus; von Alkohol, besonders heissem, wird es gleichfalls leicht aufgenommen; nach dem Abkühlen der Lösung krystallisiren ziemlich grosse, aus verwachsenen, vierseitigen Prismen bestehende Nadeln aus. Das Anhydrid ist in Wasser unlöslich, bildet mit wässerigen Alkalien Salze der Isobutylamarsäure, schmilzt bei  $137^\circ$ , geht, in kleinen Portionen (4 Gr.) auf ein Mal der Destillation unterworfen, unverändert über und wird beim Erhitzen mit überschüssigen Alkalien analog der Amarsäure, jedoch bei höherer Temperatur, nach der Gleichung:



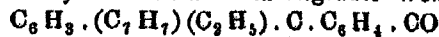
Die bei dieser Operation entstehende Säure schmilzt bei  $172^\circ$ , destillirt (in geringer Menge genommen) unzersetzt und krystallisirt aus Weingeist in kurzen, vierseitigen, rhombischen, schiefen Prismen, deren längere Kanten bis 2 Lin. gross sind. 1 Theil der Säure löst sich in 6 Theilen siedenden Alkohols (95 pCt.); nach dem Erkalten bleibt weniger als  $\frac{1}{10}$  der ursprünglichen Quantität in Lösung. Wasser löst sie fast gar nicht, Aether dagegen leicht, desgleichen auch wässrige Alkalien; beim Erwärmen einer Ammoniakalischen Lösung wird Ammoniak frei und die reine Säure in Krystallen ausgeschieden.

In Betracht aller dieser That-sachen ist nach der Ansicht des

Hrn. Zinin der Schluss zu ziehen, dass Pyroamarsäure mit Dibenzyl-essigsäure isomer ist, und dass ihr die Formel



zukommt, während die homologe aus der Isobutylamarsäure hergestellte — als Benzylisobutylbenzoesäure aufzufassen ist. Die Structur des Amarsäureanhydrids drückt er in folgender Weise aus:



Hr. Lubavin verliest eine Abhandlung des Hrn. S. Kern über ein neues, in den Platinerzen von der Insel Borneo in folgender Weise entdecktes Element „Davyum“. Nach der Entfernung von Rhodium und Iridium (nach der analytischen Methode von Bunsen), wurde vermittelst einer Mischung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , bei einer dauernden Erwärmung auf  $65^\circ$ , dunkelrothes Ammoniumdoppelsalz des Davyums aus der Mutterlauge gefällt. Das Metall selbst erhielt Hr. Kern durch Glühen dieses Doppelsalzes in Form einer braunen, schwammigen Masse, welche in der Knallgasflamme zu einem silberweissen Regulus geschmolzen wurde. Die Bestimmungen des spec. Gewichts ergaben folgende Resultate: bei  $25^\circ$  — 9.385; bei  $24^\circ$  — 9.388, 9.387 und 9.392. Der Gehalt an Davyum in den verschiedenen Platinerzen ist sehr verschieden, einige enthalten 0.045 bis 0.035 pCt., andere nur Spuren. Hr. Kern hatte anfangs 0.27 Gr. des Metalls in Händen, einen Theil davon sandte er der französischen Akademie der Wissenschaften, einen anderen übergab er dem Bergingenieur O. Alexejeff, welcher die Bestimmung des Aequivalents übernommen hat. Nach den bisher ausgeführten Bestimmungen ist das Aequivalent = 150 — 154, eingehendere Untersuchungen sind bis auf Erhalten neuer Quantitäten des Materials verschoben.

Von den Reactionen des Davyums sind folgende studirt worden: Chlordavyum ist in Wasser, Alkohol und Aether äusserst löslich; das krystallisirte Salz ist beinahe vollkommen unzerfiesslich; das geglühte Salz hinterlässt ein schwarzes Pulver, welches, nach Hrn. Kern, wahrscheinlich ein Gemisch von metallinischem Davyum mit dem Oxydul desselben vorstellt. Ebenso wie Platin, bildet Chlordavyum Doppelsalze mit  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{TiCl}$ . Dieselben sind in siedendem Wasser unlöslich, werden aber vom Weingeiste ausnehmend leicht aufgenommen. Sehr charakteristisch ist die Schwerlöslichkeit des Natriumdoppelsalzes in Wasser und Alkohol:

	Weingeist.	Wasser.
$0^\circ$	0.05	0.09
$20^\circ$	0.08	0.11
$40^\circ$	0.10	0.14

	Weingeist.	Wasser.
70°	0.07	0.10
78.4°	0.06	—
100°	—	0.08

Die erwähnte Chlorverbindung des Davyums scheint die einzig beständige zu sein; denn beim Verdampfen einer Lösung des Davyums in Salpetersäure wird viel Cl entbunden. KHO bringt in einer Chlordavyumlösung eine citrongelbe Fällung des Hydrats hervor; letzteres ist leicht in Säuren löslich; SH<sub>2</sub> fällt aus sauren Lösungen einen braunen Niederschlag des Schwefeldavyums, welcher beim Trocknen sich schwärzt und leicht in Schwefelalkalien löslich ist. Erwärmt man Davyum längere Zeit mit Schwefelsäure, so entsteht ein gelbrothes, schwer in Wasser lösliches, schwefelsaures Salz; CNK löst Chlordavyum leicht auf; nach dem Verdampfen der Lösung werden grosse Prismen des Doppelsalzes erhalten. In diesem Salze kann K durch schwere Metalle ersetzt werden; wird in die Lösung eines solchen Bleisalzes SH<sub>2</sub> eingeleitet, so entsteht Cyandavyumsäure, welche höchst unbeständig ist. Rhodankalium färbt schwache Lösungen roth, in concentrirten wird ein rother Niederschlag, welcher nach dem Verdampfen (?) rothe Prismen des Rhodandavyums hinterlassen soll, hervorgebracht. Die Krystalle gehen, sagt Hr. Kern, nach einem gelinden Erhitzen in eine schwarze Masse desselben Salzes über und folgert hieraus, dass diese Verbindung dimorph ist und in 2 allotropischen Formen auftritt.

Da manche Stellen dieser Abhandlung dunkel erscheinen, so wird in der Sitzung, in Anbetracht der Wichtigkeit des Gegenstandes, beschlossen, sich an Hrn. Kern mit dem Gesuch zu wenden: darüber, wie er sich von der Reinheit und chemischen Individualität der beschriebenen Präparate überzeugt hat, Auskunft zu geben und die Gesellschaft von den Details der ausgeführten Aequivalentbestimmung in Kenntniss zu setzen.

Hr. W. Alexejeff hat durch Sättigen einer wässrigen, mit Salzsäure angesäuerten Propylaldehydlösung eine in Wasseraufschwimmende, farblose Flüssigkeit erhalten, welche nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom (auf dem Wasserbade) analysirt wurde und dabei folgende Werthe gab: C = 55.26 und 55.12; H = 9.14 und 9.30; S = 23.12. Aus diesen analytischen Belegen glaubt er die Formel C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>S, welche 54.54 pCt. C, 9.09 pCt. H und 24.24 pCt. S verlangt, ableiten und den gefundenen grösseren Kohlenstoffgehalt, wie den kleinen Schwefelgehalt einer geringen Beimengung von unverändertem Propylaldehyd zuschreiben zu können. — Durch weitere Einwirkung von SH<sub>2</sub> wurde ein schwerbewegliches, in Wasser untersinkendes Liquidum von demselben, für die Thioaldehyde charakteristischem Geruch

erhalten. Die Untersuchung dieser Substanz ist noch nicht abgeschlossen.

Hr. Th. Wilm theilt mit, dass durch Einwirkung des Chlorkohlensäure-Aethylesters auf eine weingeistige Kaliumcyanatlösung Allophansäureester und kohlensaures Aethyl gebildet werden.

Hierauf wird von Seiten einiger Mitglieder der Gesellschaft bemerkt, dass  $\text{CO} \cdot \text{Cl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  an der Bildung des Allophansäureesters eigentlich gar nicht Theil nimmt, und dass seine Rolle bei dieser Reaction sich nur auf die Freimachung der Cyansäure beschränkt.

Hr. Lubawin berichtet über eine „das Verhalten des Taurins im Organismus des Vögel“ betreffende Untersuchung des Hrn. C. O. Ceob.

Hr. E. Wroblevsky beschreibt ein neues Xylidin und dessen Derivate (cfr. diese Berichte X, S. 1248).

#### 435. R. Gnehm, aus Zürich.

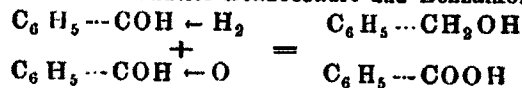
Sitzung der chemischen Gesellschaft am 23. Juli 1877.

Hr. Otto Krafft hat seine im Laboratorium des Herrn Fittig begonnenen Versuche über die „Teracrylsäure“ fortgesetzt. Er hat eine isomere Teracrylsäure durch längeres Erhitzen des Kaliumsalzes mit conc. Kalilauge erhalten. Dieselbe liefert ein Calciumsalz, das in heissem Wasser schwerer löslich ist als in kaltem.

Es gelang ihm ferner, ein wohl charakterisirtes, beständiges Bariumsalz der „Diaterpenylsäure“ darzustellen. Aus diesem Salze war das ebenfalls sehr beständige Silbersalz zu gewinnen.

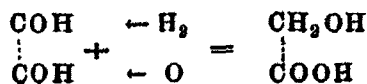
Ausserdem wies er nach, dass bei der Oxydation des Terpentins neben den (diese Ber. X, 521) schon beschriebenen Säuren Terphthalsäure entsteht; diese ist von einer zweiten Säure begleitet, welche ähnliche Eigenschaften zeigt wie die Isophthalsäure. Er wird ausführlicher darüber berichten.

Hr. V. Meyer erinnert daran, dass er vor längerer Zeit (Fehling, Handwörterbuch 1876, Bd. II, p. 595) eine, durch zahlreiche Analogien gestützte Erklärung für die von Wallach entdeckte, so merkwürdige Umwandlung des Chlorals in Dichloressigsäure gegeben hat. Es ist ja eine ganz allgemeine Erscheinung, dass Aldehyde in alkalischen Flüssigkeiten die Elemente des Wassers,  $\text{H}_2$  und  $\text{O}$ , aufnehmen, indem ein Molekül Aldehyd reducirt, das andere oxydirt wird. So liefert z. B. Bittermandelöl Benzoësäure und Benzalkohol:

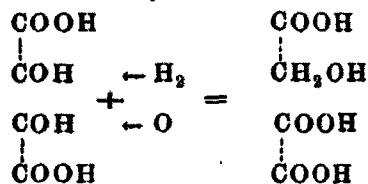




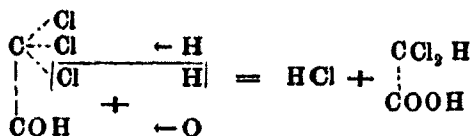
Glyoxal verwandelt sich mit Alkalien zusammengebracht in Glycolsäure:



Glyoxalsäure zerfällt in Glycolsäure und Oxalsäure:



Nimmt man nun die analoge Reaction für das Chloral an, so muss bei Aufnahme von Wasser die Aldehydgruppe in Carboxyl übergehen. Die vom Wassermolekül noch übrigen  $\text{H}_2$  aber werden bei dem gechlorten Aldehyd nicht, wie bei chlorfreien, ein zweites Aldehydmolekül zu Alkohol reduciren<sup>1)</sup>, sondern als nascirender Wasserstoff 1 Chlor durch 1 H ersetzen:

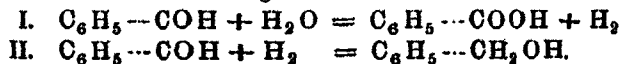


Das für die Wallach'sche Reaction erforderliche Cyankalium wirkt wohl nur, wie auch Wallach annimmt, als schwach alkalischer Körper erleichternd auf die Abspaltung von HCl, indem diese nach dem Schema

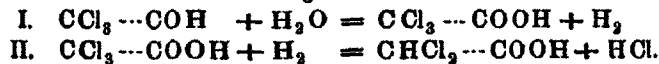


entfernt wird. Für diese Auffassung spricht der Umstand, dass Silberoxyd ebenso wie Cyankalium wirkt (Compt. rend. 61, p. 953.) Will man die Analogie zwischen der Umwandlung der chlorfreien Aldehyde einerseits und des Chlorals andererseits noch deutlicher hervortreten lassen, so kann man sich auch der folgenden Formeln bedienen:

Umwandlung des Bittermandelsöls:



Umwandlung des Chlorals:

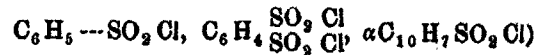


Dass bei Anwendung alkoholischer Lösungen anstatt der freien Dichloressigsäure deren Aethyläther entsteht, ist bei der ausserordent-

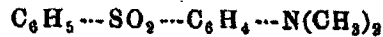
<sup>1)</sup> Bekanntlich lässt sich auch Chloral durch nascirenden Wasserstoff nicht, wie andere Aldehyde, zu Trichloralkohol reduciren, sondern wird entchlort.

lihen Leichtigkeit, mit welcher die gechlorten Essigsäuren durch blosses Erwärmen mit Weingeist ätherificirt werden, selbstverständlich.

Hr. W. Michler beschäftigt sich schon seit längerer Zeit mit dem Studium der Einwirkung von aromatischen Sulfochloriden auf Dimethylanilin. Bei dieser Reaction entstehen (bei Anwendung von



stets prachtvolle blaue Farbstoffe von ausserordentlichem Färbevermögen neben farblosen, sulfonartigen Verbindungen. Die blauen Farbstoffe sind basisch und werden durch Mineralsäuren entfärbt. Von den farblosen, schön krystallisirten Sulfonen wurde bisher die Verbindung:



[Schmpkt. 80—81°] rein erhalten. Diese Substanz ist indifferent. Daneben entsteht stets noch ein farbloser krystallinischer Körper von basischen Eigenschaften. Diese Reactionen sollen ausführlich untersucht werden. Auch Trichlormethylsulfonchlorid  $\text{CCl}_3\text{---SO}_2\text{Cl}$  reagirte lebhaft mit Dimethylanilin und lieferte eine farblose, schwefelhaltige Base.

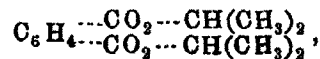
Hr. J. Berger hat, gelegentlich eines im Laboratorium des Hrn. V. Meyer unternommenen Versuchs über die Schmelzpunkte homologer Verbindungen verschiedene Ester der Terephtalsäure bereitet.

Terephtalsäurepropylester  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{matrix} \text{---CO}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_3 \\ \text{---CO}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_3 \end{matrix}$

erhalten aus terephtalsaurem Silber, das mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht Sand vermischt war und Propyljodid, und in üblicher Weise durch Waschen mit Alkali etc. gereinigt, bildet weisse, zolllange Nadeln, die in heissem Alkohol und in Aether leicht löslich sind und bei 31° schmelzen.

	Berechnet.	Gefunden.
C	67.2	66.95
H	7.2	7.22

Der Isopropyläther



in gleicher Weise mittelst Isopropyljodid bereitet, krystallisirt in glänzenden, weissen Blättchen vom Schmelzpunkte 55—56° C. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei der vorigen Verbindung.

	Berechnet.	Gefunden.
C	67.2	66.95
H	7.2	7.16.

Bei der Darstellung der Butylester erwies sich diese Methode als unzuweckmässig. Man erhält den

Terephtalsäure-Isobutylester  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{---CO}_2\text{---CH}_2\text{---CH(CH}_3)_2 \\ \text{---CO}_2\text{---CH}_2\text{---CH(CH}_3)_2 \end{matrix}$  am besten aus Terephtalylechlorid  $C_6H_4(COCl)_2$  [farblose Nadeln, bei  $77^\circ$  schmelzend, bei  $259^\circ$  (uncorrigirt) siedend] und Isobutylalkohol. Der Ester krystallisirt in blendend weissen, fettglänzenden Blättchen, die bei  $52^\circ.5$  C. schmelzen und in Aether leicht löslich sind.

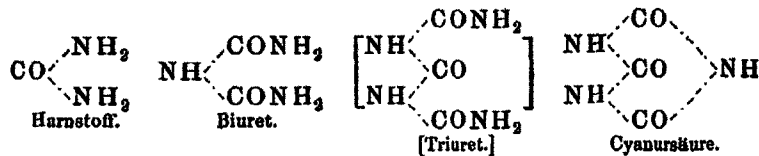
	Berechnet.	Gefunden.
C	69.07	68.87
H	7.92	8.25.

Der in gleicher Art aus Normalbutylalkohol erhaltene Terephtalsäure-Normalbutylester bildet ein farbloses Oel, das bis jetzt noch nicht zu Krystallen erstarrt ist.

Der Terephtalsäureester des tertiären Butyla bildet sich äusserst schwierig. Weder aus tertiärem Jodbutyl und Silbersalz, noch aus Chlorterephtalyl und Trimethylcarbinol konnten irgend wie erhebliche Mengen desselben gewonnen werden. Eigenthümlich sind die Differenzen, die zwischen den Schmelztemperaturen der bisher bekannten Alkylterephtalate bestehen:

	Schmelzpunkt.
Methylester . .	$140^\circ$ C.
Aethylester . .	$44^\circ$ C.
Propylester . .	$31^\circ$ C.
Isopropylester .	$55\text{--}56^\circ$ C.
Isobutylester .	$52^\circ.5$ C.

Hr. Weith hat die Einwirkung von Phosphortrichlorür auf Harnstoffe untersucht. Gewöhnlicher Harnstoff wird schon in mässig erhitztem Wasserbade lebhaft angegriffen. Unter Abspaltung von Ammoniak, das in Form von Phosphamidverbindungen austritt, bildet sich in reichlicher Menge Biuret, das durch Bestimmung des Schmelzpunktes und des Krystallwassergehaltes, die Kupferreaction und die Elementaranalyse nachgewiesen wurde. Daneben entsteht eine amorphe Verbindung vom Aussehn der Thonerde, deren noch nicht mit voller Sicherheit ermittelte Zusammensetzung auf ein „Triuret“ hinzudeuten scheint. Bestätigt sich die durch diesen Namen ausgedrückte Annahme, so würde man für die Reaction der Ammoniakabspaltung vom Harnstoffe folgenden Phasen annehmen müssen:



## Der Monophenylharnstoff



liefert bei gleicher Behandlung eine in Wasser schwer lösliche, in Alkohol und Aether sich leicht lösende Substanz von grossem Krystallisationsvermögen, welche sich bei der Analyse als ein Monophenylbiuret erwies. Die Formel desselben kann

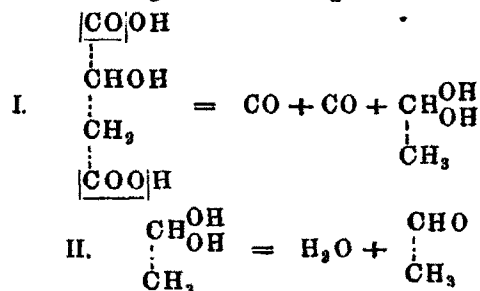


sein. Seine Entstehung entspricht der Gleichung:

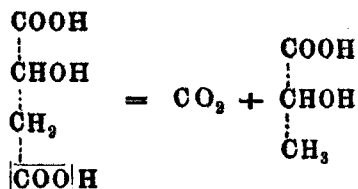


Das Anilin tritt bei dieser Reaction in Form des H. Schiff'schen Phosphanilids aus. Mit Anilin gekocht, liefert das Monophenylbiuret unter Ammoniakentwicklung einen schön krystallisirten Körper, vermuthlich Diphenylbiuret. Durch die nähere Untersuchung dieser Substanz dürfte sich die Frage nach der Stellung des Phenyls im Monophenylbiuret entscheiden lassen.

Hr. Weith hat ferner die Einwirkung von Schwefelsäure auf Aepfelsäure untersucht. Aepfelsäure wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Flüssigkeit bis zur Siedetemperatur 135° eingekocht. Da bei dieser Temperatur Gasentwicklung eintrat, wurde das Gemisch nunmehr bis zur Beendigung der Reaction am Rückflusskühler erhitzt. Unter totaler Zersetzung der Aepfelsäure entstanden Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aldehyd. [Letzteres war durch Ueberführung in Essigsäure und Analyse von deren Silbersalz nachgewiesen.] Die Zersetzung wird durch folgendes Schema ausgedrückt:



Die Reaction entspricht dem Zerfallen der Aethylidenmilchsäure unter dem Einflusse der Schwefelsäure und es ist nicht undenkbar, dass in erster Linie die Aepfelsäure unter Kohlensäureabgabe in Milchsäure übergeht:



welche letztere unter dem Einfluss der Schwefelsäure in bekannter Weise in Aldehyd und Ameisensäure (resp. Kohlenoxyd) gespalten wird.

436. H. Schiff, aus Turin, den 3. October 1877.

Im Jahrgang 1874 dieser Berichte Seite 361 habe ich über Untersuchungen von G. Pisati bezüglich der Ausdehnung des geschmolzenen Schwefels berichtet. Die damals gewonnenen Resultate zeigten sich um etwa  $\frac{1}{10}$  grösser als die von H. Kopp (1855) gewonnenen, aber weit bedeutendere Abweichungen ergaben sich im Vergleich mit Bestimmungen von Moitessier (1864). Die beiderseitigen Untersuchungen stimmten übrigens darin überein, dass die Ausdehnung bei etwa 160° ein Minimum zeige. G. Pisati hat nun die Ausdehnungsbestimmungen unter Anwendung reiner Krystalle natürlichen Schwefels wiederholt (Gazz. chim. VII, p. 387) und seine früheren Resultate für Temperaturen zwischen 125° und 245° bestätigt gefunden.

Wurde solcher Schwefel indessen zwei Stunden lang auf 300° erhitzt und dann auf 125° abgekühlt, so zeigte dann die Ausdehnungscurve einen Verlauf, der den Bestimmungen von Moitessier sehr nahe entspricht. In beiden Fällen liegt das Minimum bei 160°—165°. Aus chemischen Verbindungen abgeschiedener und aus Schwefelkohlenstoff krystallisirter Schwefel zeigt nach Seichilone die Ausdehnung des natürlichen Schwefels und auch hier bewirkt Ueberschmelzung eine Modification des Ausdehnungscoefficienten. — Auch bezüglich der Capillaritätshöhe (zwischen 125° und 190°) und der Zähflüssigkeit (zwischen 120° und 230°) fand Pisati für übergeschmolzenen Schwefel wesentlich verschiedene Werthe. Indessen ergibt sich auch hier ein Minimum bei etwa 157—160°; ausserdem zeigt die Capillaritätshöhe ein Maximum bei etwa 170° und die Zähflüssigkeit ein solches gegen 195°. Die Zähflüssigkeit (Viscosität) wurde nach zwei Methoden bestimmt. Nach der einen Methode bestimmte man die Zeitdauer, während welcher eine Hohlkugel von Platin durch eine Schwefelschicht von 25 cm. fiel. Die zweite Methode bezieht sich auf die Zeitdauer, welche geschmolzener Schwefel gebraucht, um sich bei gleicher Druckhöhe in dem capillaren Schenkel einer communicirenden Röhre, vom angenommenen Nullpunkt ab, um eine bestimmte Anzahl von Millimetern zu erheben.

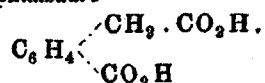
In früheren Correspondenzen erwähnte Untersuchungen von L. Balbiano über Sulfosäuren des normalen Butylbenzols und von H. Schiff über Acetylenharnstoff und über glasartig modificirten Borsaureäther sind in den Gazz. chim. VII, p. 343—358 ausführlicher mitgetheilt.

Nach S. Barilari (Gazz. chim.) wirkt erwärmte Salicylsäurelösung bei Luftabschluss unter Wasserstoffentwicklung auf Eisenfeile ein. Es entsteht eine nur schwach grünlich gefärbte Lösung eines Eisenoxydulsalzes, welche sich bei Luftzutritt oxydirt und granatroth färbt, Durch Kochen der Oxydulsalzlösung scheidet sich ein grünliches, basisches Salz in Flocken ab, welche sich bei Luftzutritt unter Oxydation auflösen.

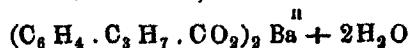
Paternò und Spica hatten bereits früher (Berichte IX, 581) das Propyl-isopropylbenzol erhalten, indem sie Cumylchlorür auf überschüssiges Zinkäthyl wirken liessen. Sie theilen jetzt Näheres über dessen Darstellung und Eigenschaften mit. Es siedet bei 211—213°, corrigirt und bei 754 Mm. und hat eine Dichte von 0.8713 bei 0°. 220 Gr. Cumylchlorür gaben nur 20 Gr. Kohlenwasserstoff. Die Oxydation erfolgt nur sehr schwierig und man muss mit 4 Vol. Salpetersäure, verdünnt mit 6—7 Vol. Wasser, längere Zeit kochen lassen. Concentrirtere Säure erzeugt Nitrosäure. Das krystallinische Oxydationsprodukt enthält zwei Säuren; die in Benzol löslichere ist Propylbenzoëssäure



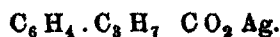
isomer mit Cuminsäure; der in Benzol sehr schwer lösliche Antheil besteht aus Homoterephtalsäure



Die aus Aether und wässerigem Alkohol umkrystallisirte Propylbenzoëssäure bildet farblose, glatte Nadeln, welche sich in Aether, Alkohol, Benzin und Chloroform leicht, dagegen in Wasser schwer lösen und bei 138—139° schmelzen (Cuminsäure bei 114—115°). Analysirt wurde die Säure selbst, sowie das Bariumsalz



und das Silbersalz



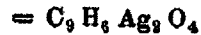
Das in Wasser, Alkohol und auch in Aether lösliche, krystallinische Ammoniumsalz fällt in concentrirter Lösung die Lösungen der Schwermetallsalze.

Die mehrmals aus ihrem Natriumsalz durch Salzsäure ausgefällte Homoterephtalsäure widersteht fast allen Lösungsmitteln. Sie bildet ein schwach gelbliches Pulver, welches nicht schmilzt, aber bei

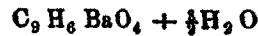
höherer Temperatur unverändert sublimirt. Ausser der Säure selbst



sind noch das Silbersalz



und das Bariumsalz

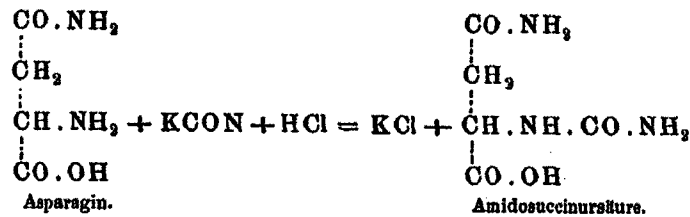


analysirt worden.

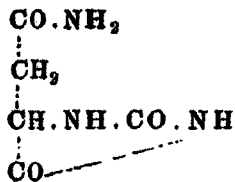
A. Cossa (Gazz. chim.) hat Predazzit von Monte Somma und den darin vorkommenden Periklas analysirt. Für letzteren fand er eine Dichte von 3.642 bei 12° und im Mittel 95.6 pCt. Magnesia neben 4.4 pCt. Eisenoxydul. Cossa stellte krystallirte Magnesia dar, indem er Magnesiumsulfat und Chlornatrium bei sehr hoher Temperatur 4 Stunden lang im Platintiegel geschmolzen erhielt und dann langsam erkalten liess. Etwas grössere, röthlich gefärbte, aber noch nicht 1 pCt. Eisenoxyd enthaltende Krystalle werden erhalten, wenn man der Masse eine geringe Menge Eisenvitriol zusetzt.

Um Carbonate neben Sulfiten oder Hyposulfiten quantitativ zu bestimmen, empfiehlt E. Polacci (Gazz. chim.) das Salzgemenge in einem der üblichen kleinen Apparate durch Kaliumbitartrat, schliesslich unter gelinder Erwärmung, zu zersetzen. Es werde in diesem Falle nur die Kohlensäure ausgetrieben, aber das Sulfit oder Hyposulfit nicht zersetzt.

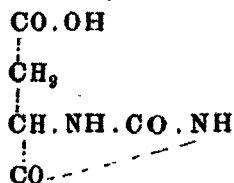
Beim Eindunsten der gemischten wässerigen Lösungen von Asparagin und Kaliumcyanat bleibt nach J. Guareschi (Gazz. chim.) eine syrupöse Masse, welche, in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure von 1.12 übersättigt, nach einiger Zeit eine reichliche Krystallisation eines Körpers absetzt, den man aus Wasser umkrystallisirt und hierdurch in harten, farblosen Prismen erhält. Die Analyse ergibt die Zusammensetzung des Amids der Succinursäure, gebildet nach der Gleichung:



100 Thl. Wasser lösen bei 23°, 5.4 Thl.; fast unlöslich in Aether und in Alkohol. Die wässrige Lösung reagirt sauer und treibt die Essigsäure aus Kupferacetat aus. Schmilzt bei 137—138° unter Zersetzung, indem ein Theil, unter Wasserverlust, in das bereits früher von Grimaux und von Guareschi durch Schmelzen von Asparagin mit Harnstoff erhaltene Amidomalylureid



übergeht. Die diesem Amid entsprechende Malylareidsäure

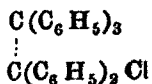


wird erhalten, indem man Amidosuccinursäure mit dem 4–5fachen Gewicht Salzsäure von 1.12 kocht und eindampft und den Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Die Amidosuccinursäure entwickelt mit fixen Alkalien Ammoniak, aber es ist Guareschi bis jetzt nicht gelungen, die entsprechende zweibasische Säure darzustellen. — Die Einwirkung von Sulfoharnstoff auf Asparagin führt, wegen der leichteren Zersetzbarkeit des Sulfoharnstoffs, zu weniger leicht zu reinigenden Verbindungen, welche Guareschi noch nicht genügend untersuchen konnte. Unter diesen Verbindungen scheint sich indessen das jener zweibasischen Säure entsprechende Sulfoderivat zu befinden. Es wird noch von Guareschi angedeutet, in wiefern die Einwirkung von Kaliumcyanat auf Amidomalonsäure für die Formel der Dialursäure



von Wichtigkeit sein könne.

Bringt man die gemischten ätherischen Lösungen von Tetrachlormethan und Brombenzol mit Natrium zusammen, so findet heftige Einwirkung statt, indem sich Chlor- und Bromnatrium ausscheiden. Guareschi ist damit beschäftigt, die verschiedenen chlorfreien und chlorhaltigen Produkte dieser Reaction eingehender zu studiren. Vorläufig theilt er mit (*Gazz. chim.*), dass der Eindampfungsrückstand der ätherischen Lösung, nach dem Behandeln mit Alkohol, eine krystallinische Substanz ungelöst lässt, welche, nach längerem Auskochen mit Alkohol, bei 120–125° schmilzt und die Zusammensetzung des Pentaphenylchloräthers



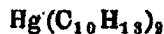
ergiebt. Ausserdem wurde aus den in Alkohol löslichen Produkten, neben Diphenyl, zwei bei 61–62° und bei 82–84° schmelzende Körper abgeschieden, während oberhalb 340° nicht unzersetzt destillirbare, chlorhaltige Verbindungen in grösserer Menge zurückbleiben.



In diesen Berichten X, 1148 haben Weidel und Gruber das Tribromacetamid beschrieben. Ich bemerke hierzu, dass diese Verbindung bereits im vorigen Jahr (Ber. IX, 1436) von J. Guareschi erhalten und studirt wurde.

Eine Mittheilung von R. Schiff über Farfaramid und Farfurin (Gazz. chim.) ist bereits in diesen Berichten (S. 1186) veröffentlicht worden.

Nach Paternò und Colombo (Gazz. chim.) wird eine Lösung von Bromcymol in Xylol, nach Zusatz von etwas Essigäther, leicht von Natriumamalgam angegriffen, indem sich die Verbindung



bildet. Letztere krystallisirt aus kochendem Alkohol in verflizten Nadeln, welche sich in Benzol und Xylol lösen, bei 134° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Gasförmiges Chlorcyan wirkt nicht darauf ein und auch durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther wurde kein befriedigendes Resultat erhalten. Lässt man eine Mischung von concentrirter und rauchender Schwefelsäure kurze Zeit bei 100° auf Bromcymol einwirken, so entstehen zwei nur sehr schwierig trennbare, krystallisirte Sulfosäuren.

Im hiesigen Laboratorium ist L. Balbiano mit dem Studium der Chlorbuttersäure beschäftigt. Trockenes Chlor wirkt auf erwärmte Buttersäure im Dunkeln kaum, im diffusen Lichte nur langsam, dagegen im directen Sonnenlichte, wie bereits Pelouze und Gélis angaben, sehr rasch ein. Lässt man auf ein Mol. Säure zwei Atome Chlor zutreten, so entsteht neben Monochlorbuttersäure dennoch eine gewisse Menge höher gechlorter Produkte, wahrscheinlich meist Dichlorbuttersäure. Das Gesamtprodukt wurde durch Alkohol und Salzsäure ätherificirt und die Aether systematisch fractionirt. Der in dieser Weise als Hauptprodukt erhaltene Monochlorbuttersäureäther siedet bei 741 Mm. bei 168—169° und wiegt 1.072 bei 0°; er ist demnach verschieden von dem Aether, welchen Markownikoff aus Chlorbutyrylchlorür darstellte und welcher bei 156—160° kocht. Das von Balbiano bereits unternommene Studium der entsprechenden Oxybuttersäure soll über die Art der Isomerie Auskunft geben. Der Aether wird unter Bildung von Salzsäure schon durch Wasser langsam, aber rascher in der Wärme, zersetzt. Balbiano hat nachgewiesen, dass unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen nur eine einzige Monochlorbuttersäure entsteht und dass auch bei Gegenwart einer geringen Menge Jod eine Säure von denselben Eigenschaften erhalten wird.

**437. P. Townsend Austen: Specificationen von Patenten für die Vereinigten Staaten von Nord-Amerika.**

181, 790. David Love, Yellowhead, Ill. „Reinigen des Marmors.“  
(Composition.)

Datirt 5. September 1876.

Der Stein wird zuerst mit Kalkwasser gewaschen und dann mit einem Gemisch von drei Theilen Chlorwasserstoffsäure und einem Theil Essigsäure behandelt.

181, 814. Frank E. Barstow, Cleveland, Ohio. „Reinigung des Paraffins (Apparat).“

Datirt 5. September 1876.

Das Paraffin wird mit Benzol geschmolzen. Durch die flüssige Masse wird Luft geleitet, welche das Benzol und die Verunreinigungen wegtreibt.

181, 856. H. Leplay, Paris, Frankreich. „Defection von zuckerhaltigen Lösungen.“

Datirt 5. September 1876.

Die rohen Säfte werden mit Dicalciumphosphat und Natriumphosphat gemischt.

181, 883. Thirsy L. Wadsworth, Sacramento, Cal. „Maschine zum Pressen des losen, körnigen Zuckers zu Würfeln.“

Datirt 5. September 1876.

181, 886. John Winterburn, Cambria, Cal. „Brennofen.“

Datirt 5. September 1876.

181, 920. Albert de la Montagnie, New-York, N.-Y.

„Presse für Zuckerwürfel.“

Datirt 5. September 1876.

181, 924. Henry Dusch, Baltimore, Md. „Maschine zum Mahlen von Phosphaten.“

Datirt 5. September 1876.

181, 926. Charles Edgar, Dayton, Ohio. „Carbureter.“

Datirt 5. September 1876.

181, 934. Adonis Glachet, Alexandria, Va. „Darstellung des Leuchtgases.“

Datirt 5. September 1876.

181,964. John Mullaly, New-York, N.-Y. u. John J. Hawkis, Phil., Pa. „Schmelzen des Schnees (Maschine).“

Datirt 5. September 1876.

Schnee und Eis auf den Strassen und Eisenbahnlinien werden durch ein kräftiges Hinabspritzen erhitzten Wasserdampfes aus einem auf Rädern getragenen Kessel geschmolzen.

181, 975. James Pedlay, Pittsburg, Pa. „Construction und Beschützung von Puddelöfen.“

Datirt 5. September 1876.

Wiederausgabe 7,296 (149, 244 datirt 31. März 1874) George J. Popplein, Baltimore, Md. „Künstlicher Dünger.“

Datirt 5. September 1876.

Besteht aus Tripel oder Infusorienerde und phosphorsaurem Kalk.

182, 027 Wm. Mc Court, Virginia City, Nev. „Amalgamator.“

Datirt 12. September 1876.

182, 058. James W. Bonta, New-Brighton, Pa.

„Schmelzofen für Kupfer.“

Datirt 12. September 1876.

182, 084. Amor L. Smith und Amor Smith jr., Cincinnati, Ohio.

„Bearbeitung von Fetten (Apparat).“

Datirt 12. September 1876.

182, 090. Charles Whitaker, Davenport, Iowa.

„Eismaschine.“

Datirt 12. September 1876.

182, 101. John Byrne, Brooklyn, N.-Y. „Negativplatten für die galvanische Batterie.“

Datirt 12. September 1876.

Kupferplatten werden mit gerolltem oder gehämmertem Platinblech eingehüllt.

182, 106. Wm. Coupe, South Attleborough, Mass. „Darstellung von grünen Häuten.“

Datirt 12. September 1876.

Von den Haaren befreite Häute werden mit einem Gemisch von Talg, Bienenwachs und Paraffin bestrichen und in einem passenden Apparat weich gemacht.

182, 148. Fred. S. Barff, Kilburn, England. „Beschützung eiserner Flächen gegen Rost und Zerfressung.“

Datirt 12. September 1876.

Das Eisen wird zuerst mit Wasserstoff behandelt, wodurch der Rost zu Eisen reducirt wird, und dann mit überhitztem Wasserdampf, welcher eine dünne Schicht von schwarzem Eisenoxyd erzeugt.

182, 160. Ludwig Brumlen, London, England. „Fabrikation des Bleiweisses (Apparat).“

Datirt 12. September 1876.

182, 179. James Cole jun., Cleveland, Ohio. „Trennung der Petroleum-Produkte (Apparat).“

Datirt 12. September 1876.

182, 175. Thomas Dana and Z. B. Stuart, Manchester, N.-H. „Anstrich für Dächer.“

Datirt 12. September 1876.

Besteht aus Guttapercha, Hausenblase, Chloroform, Fichtenharz, japanesischem Firnis und Asphaltfirnis.

812, 198. Jos. J. Johnston, Columbiana, Ohio. „Gerben.“  
(Process und Apparat.)

Datirt 12. September 1876.

Die Häute werden *in vacuo* gegerbt und nachher einem Luftstrom ausgesetzt.

182, 234. Richard Simpson, Arthur Brooke und Thomas Boyle, Harrow, England. „Bereitung von Alazarin.“

Datirt 12. September 1876.

Ein trockenes Pulver wird aus dem aus Anthracen dargestellten Alazarin bereitet. Das Alazarin wird mit gelöschem Kalk und Wasser behandelt. Die entstehende Masse wird getrocknet und gesiebt.

182, 261. Chas. D. Wooley, Walden, N.-Y.

„Composition für Seife.“

Datirt 12. September 1876.

Mineralwolle, kaustisches Alkali und Talg oder Fett.

438. P. Townsend Austen: Specificationen von Patenten für die Vereinigten Staaten von Nord-Amerika.

182, 294. W. Turner, Mount Carmel, Ill. „Stärkendes Mittel.“

Datirt 19. September 1876.

Besteht aus Kardamom-Samen, Zimtrinde, Kümmel-Samen, Wachholderbeeren, Coriander-Samen, Chiparinde, Benzoesharz, Myrrhenharz, Wurzeln der Sanguinaria canadensis, Rinde der Sassafras officinale, Whiskey, Simp. Jolu, Jodkali, Cochenille, weinsaurem Kali und Eisen, Honig und Wasser.

182, 335. James H. Smith und Jas. H. Douglass, Port Huron, Mich. „Künstlicher Marmor.“

Datirt 19. September 1876.

Besteht aus Keene's Cement, Gyps, Fischleim, Hausenblase, Schellakharze, Asbest, Gummi arabicum und Mineralfarben.

182, 345. Dana Bickford, N.-Y., City. „Carbureter.“

Datirt 19. September 1876.

182, 362. Edwin J. Fruser, San Francisco, Cal. „Einpacken des Schwefels.“ (Process und Apparat.)

Datirt 19. September 1876.

Geschmolzener Schwefel wird in nasse Säcke eingegossen.

182, 371. J. B. Kunckel, Catocitju Journaces, Md. „Entfernung des Phosphors aus Eisen.“

Datirt 19. September 1876.

Das Erz wird in Gegenwart von Dolomit reducirt und das geschmolzene Eisen wird ebenfalls mit Dolomit behandelt.

182, 419. Uriah Cummings, Buffalo, N.-Y. „Fabrikation des Kalkes und Cementes.“

Datirt 19. September 1876.

Die Steine werden auf eine Rothhitze mit „carburiert“ Luft behandelt.

182, 421. Louis de Soulages und Raymond Cahne, Toulouse, Frankreich. „Sprengmittel.“

Datirt 19. September 1876.

Salpeter, Schwefel, Lampenschwarz, Eichenrinde oder Sägemehl und Eisensulfat. Es ist nicht brennbar bei einer niedrigen Temperatur, und explodirt nur unter Druck.

Der Salpeter, Lampenschwarz, Schwefel und Sägemehl werden in einer wässrigen Lösung von Eisensulfat erhitzt, bis eine homogene flüssige Masse gebildet wird. Darauf wird sie abgekühlt und getrocknet.

182, 423. Alex. L. Douchy, Paris, Frankreich. „Apparat zum Probiren und Analysiren der Grubengase.“  
Datirt 19. September 1876.

182, 426. Chas. J. Erereth, Tenafly, N.-J. „Process zum Präserviren von animalischen und vegetabilischen Materialien, während des Transportirens, mittelst Kühlens.“  
Datirt 19. September 1876.

182, 456. Joseph P. Gill, Newark, N.-J. „Behandlung von Metallen in Heerden unter Anwendung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffgasen.“

Die Zeichnungen enthalten:

1. die Kessel und Ueberheizer.
2. Die Apparate zum Verdampfen der Kohlenwasserstoffe.
3. Die Apparate zur Darstellung von Leuchtgas, Kohlensäure und Wasserstoff.
4. Die Apparate zum Condensiren, Reinigen und Messen der Gase.
5. Gebläse, Heerde, Schweiss- und Adouciröfen.

182, 508. François C. Zapfle, N.-Y., City.  
„Mittel zum Feuer-Auslöschchen.“  
Datirt 26. September 1876.

Besteht aus Calciumchlorid und Alaun.

182, 542. M. E. Tewell, Bardstown Ky. „Arznei gegen Schweine-Cholera.“  
Datirt 26. September 1876.

Natronbicarb., Kalibicarb., Natronphos., gepulverte Holakohle, Kochsalz, Hammer-schlacken und Aschen.

182, 549. John S. Blymyer, Cincinnati, Ohio.  
„Pfaune zum Verdampfen.“  
Datirt 26. September 1876.

182, 568. C. J. Eames, N.-Y., City. „Oelbrennende Locomotive.“  
Datirt 26. September 1876.

Die Oele werden durch überhitzten Dampf verdampft und im Feuerkasten verbrannt.

182, 598. John A. Pierce, Phil., Pa. „Carbureter.“  
Datirt 26. September 1876.

182, 625. George Allen, Franklin, Pa. „Apparat zum Behandeln des Petroleums.“  
Datirt 26. September 1876.

Das Oel wird aus erhöhten Behältern durch die Capillarität grosser Stücke Tuch heruntergezogen. Während seines Hinunterfliessens wird es der Wirkung überhitzter Luft ausgesetzt, welche die flüchtigen Bestandtheile des Oels entfernt.

182, 647. Louis de Planque, N.-Y., City.  
„Künstlicher Marmor.“  
Datirt 26. September 1876.

Besteht aus Gyps, Molken, Leim und Zinksulfat.

182, 682. Stephen Brackowizer, Hoboken, N.-J. „Process für Behandlung von Tabakextrakten.“

Datirt 26. September 1876.

Der Verlust des Nicotines während der Destillation wird durch Zusatz einer Säure verhindert.

182, 700. Dexter Pettengill, Delhi, N.-Y. „Trennung der Sahne von der Milch.“ (Apparat.)

Datirt 26. September 1876.

182, 708. John L. Raudall, Albany, N.-Y. „Reinigung des Eisens und Darstellung des Stahles.“

Datirt 26. September 1876.

Geschmolzenes Eisen wird mit gepulverten titanhaltigen Erzen, Kaliumferrocyanat und Kaliumnitrat behandelt.

Wiederausgabe 7, 319. (No. 144, 397. Datirt 11. November 1873.) Pryor Sea. „Das Mischen von mineralischen und ähnlichen Substanzen mit Bitumen enthaltendem Thon, um ein plastisches Material darzustellen.“

Datirt 26. September 1876.

Wiederausgabe 7, 321. (No. 58, 020. Datirt 11. September 1866.) Vacuum-Oel Co. „Schmiermaterial.“

Datirt 26. September 1876.

Ist ein unbekannter, schwerer Kohlenwasserstoff-1-Rückstand.

Wiederausgabe 7, 322 (No. 58 020. Datirt 11. Sept. 1866.) Vacuum-Oel Co. „Prozess zur Darstellung von schweren Kohlenwasserstoffölen aus Petroleum, ohne Brennen, durch Adestillation der leichten Oele *in vacuo* mit Wasserdampf.“

Datirt 26. September 1876.

Wiederausgabe 7, 327. (No. 179, 830. Datirt 11. Juli 1876.) C. M. Warren, Brookline, Mass. „Dachungs-Material.“

182, 748. G. J. Clare, N.-Y., City. „Das Ornamentiren von metallischen oder andern Oberflächen.“

Datirt 8. October 1876.

Die Flächen, worauf gedruckt werden soll, werden mit Copalfirnis und gekochtem Oel bestrichen, worauf ein Anstrich von einer kalkartigen Substanz folgt. Zuletzt werden sie mit Bleiweiss oder irgend einem andern passenden Pigment bestäubt.

182, 760. C. M. Jacob, Paris, Frankreich. „Dichtschliessen von Flaschen.“

Datirt 10. October 1876.

Der Hals und Stöpsel werden mit einer Composition von kiesel-saurem Natron oder Kalk, fein gepulvertem Kalk, Talk, Magnesia und andern ähnlichen Substanzen bedeckt, und alsdann der Wirkung von Kohlensäure ausgesetzt.

182, 764. George Lauder, Pittsbury, Pa. „Apparat zum Waschen und Trennen von Erzen.“

Datirt 8. October 1876.

182, 774. James Riley, Chicago, Ill. „Composition zur Entfernung des Kesselsteines.“

Datirt 8. October 1876.

Besteht aus Walnussrinde, Aetznatron, Soda-Asche, schwarzer Eichenrinde und weisser Eichenrinde.

182, 775. Henry C. Rose, Cleveland, Ohio. „Apparat für die Destillation des Oeles.“

Datirt 8. October 1876.

Das Oel wird in einem Dampfstrom destillirt.

182, 780. Jas. E. Weaver, Pittsburg, Pa. „Verdampfen von Flüssigkeiten.“

Datirt 8. October 1876.

182, 809. Morris B. Eaton, Avon, N.-Y. „Composition zum Oekonomisiren und Helfen beim Verbrennen der Kohlen.“

Datirt 8. October 1876.

Die Kohlen werden mit einem feinen Pulver behandelt, welches aus schwefelsaurem Natron, Holzasche und Kohlen besteht.

182, 823. Chas. H. Hersey, Boston, Mass.

„Abkühlen von Thierkohle.“ (Apparat.)

Datirt 8. October 1876.

182, 935. James Kiernau, Cohoes, N.-Y. „Composition für feuerfeste Kieselsteine.“

Datirt 8. October 1876.

Alte Kieselsteine . . . . .	3	Thelle
Gelber Thon . . . . .	2	-
Feuerfester Thon . . . . .	1	-
Kochsalz . . . . .	1	-
Cement . . . . .	$\frac{1}{2}$	-

Die Bestandtheile werden fein zerstoßen, gesiebt und gemischt. Nachdem dies geschehen ist, wird Wasser zugesetzt, und die Masse in Formen gedrückt.

182, 937. Jacob Kormann, Dubuque, Iowa. „Künstlicher Stein.“

Datirt 8. October 1876.

Besteht aus Kieselsteinstaub, Cement, Kohlenstaub, Gyps und Regenwasser.

182, 971. Alois Thoma, Hoboken, N.-J. und Christian Eurich, Jersey City Heights, N.-J. „Präserviren der Nahrstoffe.“ (Apparat.)

Datirt 8. October 1876.

183, 024. John H. Ross und Chas. D. Ross, Albion, N.-Y.

„Bereitung des Leimes.“

Datirt 8. October 1876.

Saure Milch wird gekocht, die öligen Substanzen abdecantirt, der Rückstand mit Alkali behandelt, Kalkwasser zugesetzt und die Masse gekocht, bis das Wasser entfernt ist.

183, 060. Geo. J. Lewis, Phil., Pa. und Wm. J. Mengies, St. Helens, England. „Composition zur Darstellung der Seife.“

Datirt 8. October 1876.

183, 098. Wm. Adamson, Phil., Pa. „Behandlung von Substanzen mit Kohlenwasserstoffen.“

Datirt 3. October 1876.

Oele, Fette, Harze u. s. w. werden durch denselben aus animalischen und vegetabilischen Substanzen extrahirt. Der (flüssige) Kohlenwasserstoff wird durch das Material unter Druck gepresst.

439. R. Gerstl: Specifications von Patenten für Grossbritannien und Irland.

13. C. Rawson und J. W. Slater, London. „Reinigung von Cloakenwässern.“

Datirt 1. Januar 1876.

15. H. Hutchinson, London. „Darstellung von Glaubersalz, Salzsäure, Chlor u. s. w.“

Datirt 1. Januar 1876.

Hauptzweck des hier angegebenen Verfahrens ist die Gewinnung alkaliischer Sulfate aus den entsprechenden Chloriden, und es beruht auf demselben Principe als das Hargreaves'sche, nämlich Behandlung der Chloride mit einem erhitzten Gemenge von Schwefligsäuregas, Luft und Wasserdampf. Der wesentliche Unterschied liegt im mechanischen Theile; die Chloride werden als Staubregen in den mit den hocherhitzten Gasen erfüllten Raum fallen gelassen.

Einer andern Beschreibung zufolge werden die Chloride der Alkalien mit den Sulfiden und Oxyden schwerer Metalle vermengt und so der Wirkung von Luft und Wasserdampf, beide hocherhitzt, ausgesetzt.

Das Auslaugen des Produktes, die Trennung der Sulfate, Chloride u. s. w. geschieht auf bekannten Wegen.

33. A. Robottom, Birmingham. „Seife.“

Datirt 4. Januar 1876.

Dem zum Verseifen dienenden Aetzalkali wird Borax zugesetzt.

39. W. Marriott, Huddersfield, Grafsch. York, Engl.  
„Reinigung von Leuchtgas.“

Datirt 4. Januar 1876.

Es handelt sich hier vornehmlich um die Entfernung von Schwefelwasserstoff; und es wird dies erreicht durch Behandlung des Leuchtgases mit schwefligsaurem Ammoniak in Lösung. Das Reinigungsmittel wird durch Einleiten von Schwefligsäuregas in sogenanntes Gaswasser bereitet.

44. J. Wolff, Wyke bei Bradford, und R. Betley, Wigan.  
„Gewinnung von Anilinfarbstoffen.“

Datirt 4. Januar 1876.

Drei Theile Anilin, ein Theil Nitrobenzol und zwei Theile Salzsäure werden auf 190° bis 240° C. erhitzt, und das Produkt wird, wenn eine Probe desselben mit Wasser sich gelbbraun färbt, mittelst heissem Wasser unter Druck extrahirt. Der Auszug wird entweder sogleich zum Färben verwendet, oder durch Behandlung mit einem alkalischen Carbonat in feste Form überführt.

69. A. Browne, London. (L. Dissé-Leroy, Paris.) „Wasserdichte Composition für Leder, Leinwand u. s. w.“

Datirt 6. Januar 1876.



81. H. Knight, Kingston-on-Hull, Grafsch. York, Engl.

„Zinkweiss.“

Datirt 7. Januar 1876.

Gewinnung von Schwefelzink durch Niederschlagen des Sulfates mittelst Calciumsulfid.

161. A. Browne, London. (*Compagnie de Terre Noire La Voulte et Bessèrges.*) „Gewinnung von Stahl.“

Datirt 14. Januar 1876.

Zusatz von 1 bis 2½ per Cent Mangan-Eisen — wenigstens 60 per Cent Mangan enthaltend — zu phosphorhaltigem Roheisen soll ein sehr brauchbares, stahlähnliches Material liefern.

223. J. C. Martin, Richmond bei London. „Bleiweiss.“

Datirt 20. Januar 1876.

Gesättigte wässrige Lösung von Bleiacetat wird mit Kohlensturegas behandelt. Suspendirt man metallisches Blei in Streifen in der Salzlösung, so wird auch dieses in Carbonat verwandelt.

240. H. H. Murdoch, London. (E. Barrault, Paris.)

„Behandlung von Zuckersäften.“

Datirt 20. Januar 1876.

Im Ganzen genommen gleicht das Verfahren den üblichen; der Unterschied besteht im Gebrauche sehr geringer Menge von Kalk.

247. W. J. Williams, Vron Deg bei Abergale, Grafsch. Denbigh, Engl. „Darstellung von phosphorsauren Alkalien.“

Datirt 21. Januar 1876.

274. C. T. Kingzett und M. Zingler, London.

„Desinficirungsmittel.“

Datirt 24. Januar 1876.

Mischung von Terpentin und Wasser wird mittelst durchstreichender Luft oxydirt. Lösliche Produkte gehen in das Wasser, das nun zu Desinficirung geeignet sein soll.

278. P. Spence, Manchester. „Darstellung von Alaun.“

Datirt 24. Januar 1876.

Der specielle Zweck des Patentes ist die Gewinnung des schwefelsauren Kalis. Es wird dies durch ein ununterbrochenes Eintragen von Chlorkalium in erhitze Schwefelsäure bereitet.

313. J. Wolff, Wyke bei Bradford und R. Betley, Wigan.

„Gewinnung von Anilinfarbstoffen.“

Datirt 26. Januar 1876.

Ganz ähnlich dem in Pat. Spec. 44/1876<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren, nur wird ein Aequivalent Brom oder Jod dem ursprünglichen Gemenge zugesetzt.

357. A. M. Clark, London. (P. Follaci, Paris.)

„Feuersichere Composition für Holz.“

Datirt 28. Januar 1876.

363. W. A. Smith, Glasgow. „Gewinnung der alkalischen Metalle.“

Datirt 29. Januar 1876.

<sup>1)</sup> Siehe oben.

## 370. J. Baur, Brooklyn, V.-S. „Stahlfabrikation.“

Datirt 29. Januar 1876.

Zusatz von Chrom anstatt Mangans zum Roheisen.

## 379. J. Baur, Brooklyn, V.-S. „Stahlfabrikation.“

Datirt 31. Januar 1876.

Gibt numerische Einzelheiten des in vorstehender Specification erwähnten Verfahrens.

## 395. C. Verdié, Firminy, Dept. de la Loire, Frankr.

„Reinigung von Rohstahl.“

Datirt 1. Februar 1876.

Zur Beseitigung solcher Unreinigkeiten wie Phosphor, Schwefel und Arsen wird Brom vorgeschlagen; dem zu reinenden Rohmaterial wird ein Gemenge von Bromkali, Borax und Kochsalz zugesetzt.

## 482. P. M. Parsons, Blackheath bei London.

Datirt 7. Februar 1876.

## 533. H. A. Bonneville, London und Paris, (P. Thomas, La Madrague de Montredon, Frankr.) „Darstellung von Zinkweiss.“

Datirt 10. Februar 1876.

Lösen von Zinkabfällen, Zinkerzen und dergl. in Salzsäure, Niederschlagen der Lösung durch Kalk und Calcimiren des so erhaltenen Zinkoxydhydrates.

## 540. A. Parkes, Gravelly Hill bei Birmingham. „Abscheidung von Nickel aus seinen Erzen.“

Datirt 10. Februar 1876.

Das Verfahren bezieht sich speciell auf ein aus Neu-Caledonien stammendes Nickelcarbonat-Erz. Es wird dasselbe mit Kupferoxyd und Kohle ausgeschmolzen und aus der gewonnenen Legirung mag das Nickel in einer der üblichen Weisen abgeschieden werden.

## 564. J. Ruch, Paris. „Scheidung edler Metalle aus ihren Legirungen.“

Datirt 11. Februar 1876.

## 565. J. de Kinder und F. C. La-Tour, Antwerpen. „Rösten des Flachses.“

Datirt 11. Februar 1876. P. P.

## 578. J. Scharr, Bradford. „Schmiere für Wolle.“

Datirt 12. Februar 1876.

Statt Oelens wird die Behandlung mit der folgenden Composition vorgeschlagen:

Gummi arab. . . . .	1	Gewichtsth.
Hars . . . . .	1	-
Leinsamen . . . . .	8	-
Hanfsamen . . . . .	2	-
Olivensöl . . . . .	5	-
Oleïn . . . . .	5	-
Borax . . . . .	1½	-
Ammoniakflüssigkeit . . . . .	¼	-
Seife . . . . .	12	-
Pötasche . . . . .	1	-
Kartoffelstärkemehl . . . . .	2½	-

650. C. Wright, London. „Amalgammaschine.“  
Datirt 16. Februar 1876.
683. J. F. W. Niebuhr, London. „Gasfabrikation.“  
Datirt 18. Februar 1876.  
Das Gas liefernde Material ist Reisklein.
708. N. C. Cookson, Newcastle-on-Tyne. „Bleiweiss.“  
Datirt 19. Februar 1876.  
Schauer von Bleiacetatlösung werden mit Kohlensäuregasstrom in Berührung gebracht.
709. N. C. Cookson, Newcastle-on-Tyne. „Bleiweiss.“  
Datirt 19. Februar 1876.  
Der Bleiacetatlösung, im obigen Verfahren, wird Mennig zugesetzt.
743. F. S. Barff, London. „Präservirung thierischer und pflanzlicher Nahrungsstoffe.“  
Datirt 22. Februar 1876.  
Die Gefässe, in denen die Stoffe aufbewahrt werden sollen, enthalten ein Metallsalz, oder ein Oxyd, das im Stande ist, Sauerstoff zu absorbiren.
797. C. M. Pielsticker, London. „Raffiniren von Ozokerit.“  
Datirt 25. Februar 1876.  
Behandlung des Rohmaterials mit Schwefelsäure in der Wärme, Waschen mit Wasser, Abzapfen des Waschwassers, Umrühren der geschmolzenen Masse mit kohlensaurem Baryt und Aetsnatron, und Filtern derselben durch Stücke von gebranntem Thon.
854. S. J. Thomas, London. (L. Cawell, Hampton, Neu-Braunschweig.) „Rüsten und Amalgamiren von Erzen.“  
Datirt 29. Februar 1876.
892. E. L. Mayer, Glasgow. „Gewinnung von Nickel und Kobalt aus Kupfererzabfällen.“  
Datirt 2. März 1876.  
Aus den beim Auslaugen gerösteter Kupfererze sich ergebenden Abflusssäuren wird das in denselben enthaltene Nickel und Kobalt mittelst Zink niedergeschlagen.
901. C. H. Gill, London. (F. N. G. Gill, Gaugam, Prov. Madras, Ostindien.) „Bierbereitung.“  
Datirt 2. März 1876.  
[Siehe Pat. Spec. 8687/1876, diese Berichte X, 906.]
903. J. Cammack und A. Walker, St. Helen's bei Liverpool. „Darstellung von Glaubersalz.“  
Datirt 8. März 1876.
999. E. Solray, Brüssel. „Sodafabrikation.“  
Datirt 8. März 1876.  
Veränderungen im mechanischen Theile des bekannten Ammoniakprocesses.
1047. J. H. Johnson, London. (A. Ponsard, Paris.) „Stahlfabrikation.“  
Datirt 10. März 1876.

## 1054. A. Scott, Gresnock bei Glasgow. „Reinigung von Rohzucker.“

Datirt 11. März 1876.

Man setzt dem Zucker eine kleine Menge von Wasser, oder von wässeriger Zuckerlösung zu, und unterwirft der Wirkung der Centrifugalmaschine. Die mit Salzen erfüllte Flüssigkeit wird durch die Maschine vom Zucker getrennt.

## 1104. J. Neale, London. „Schwefelsäurefabrikation.“

Datirt 14. März 1876.

Wasserfreie einfach oder zweifach schwefelsaure Salze werden in thönernen Retorten der Destillation unterworfen, und das aus Schwefligsäure und Sauerstoff bestehende Destillationsprodukt wird über erhitzten Platinschwamm, oder sonst eine Substanz, welche die genannte Gase zu Schwefelsäureanhydrid zu vereinigen vermag, geleitet. Das entstandene Anhydrid wird entweder für sich oder in gewöhnlicher Schwefelsäure aufgefangen.

## 1157. S. S. Lewis, Boston, V.-St. „Seifenbereitung.“

Datirt 17. März 1876.

Ein Theil Kartoffelstärke wird mit 10 bis 12 Theilen Wasserglas verührt, und 1 Theil dieses Gemenges wird 3 Theilen gewöhnlicher Seife zugesetzt.

## 1194. W. R. Lake, London. (J. Garnier, Paris.) „Gewinnung von Nickel aus seinen Erzen.“

Datirt 20. März 1876.

Das Verfahren bezieht sich insbesondere auf ein aus Neu-Caledonien stammendes Nickelerz, das 12 bis 20 per Cent Nickeloxyd enthält. Das pulverisirte Erz wird mit einem der üblichen Flussmittel und mit seinem Gewichte Kohlenstaub innig gemengt, unter Zuhilfenahme von Terpentin, Petroleum, u. s. w. in kleine Kugeln geformt, und diese werden in mit Kohlenstaub ausgefüllten Tiegeln ausgeschmolzen.

Die Abscheidung des Metalles mag aber auch im Hohofen oder auf dem Frischherde bewerkstelligt werden.

## 1210. W. R. Lake, London. (E. Mennessier, Paris.) „Puddelöfen.“

Datirt 21. März 1876.

## 1229. J. H. Johnson, London. (H. Caro, Mannheim.) „Darstellung von Alizarinfarbstoffen.“

Datirt 22. März 1876.

Commerzielles Alizarin wird der Einwirkung von Salpetersäure unterworfen, bis es vollständig in Alizarin-Orange verwandelt worden ist. Verschiedene Wege werden zu diesem Zwecke vorgeschlagen. Einer ist, das Alizarin auf dem Boden geschlossener Kammern in dünnen Schichten auszubreiten und so Salpetersäuredämpfen auszusetzen. Eine zweite Methode besteht im Lösen des Alizarins in Aether, Eisessig, Petroleum, oder Nitrobenzol, und Einleiten von Salpetersäure in die Lösung.

Bei Anwendung des letztgenannten Lösungsmittels nimmt man 20 Theile desselben auf 1 Theil Alizarin; die Salpetersäure wird so lange zugeführt, als sie noch absorbirt wird. Das gewünschte Alizarinderivat wird entweder durch Verdampfen des Lösungsmittels abgeschieden, oder durch Niederschlagen des Farbstoffes mittelst wässeriger Aetzalkalilösung und hierauf folgendem Zersetzen des Präcipitates mittelst einer Säure.

Wendet man Eisessig als Lösungsmittel an, so wird, der Specification zufolge, Salpetersäure von 1.88 spec. Gew. zugesetzt.

Wiederholtes Behandeln mit Aetzalkali, Waschen und Filtriren liefern das Alizarin-Orange in nahezu chemisch reinem Zustande.

Schliesslich wird Schwefelsäure von 1.848 spec. Gew. als Lösungsmittel vorgeschlagen. In diesem Falle wird die Salpetersäure entweder frei, oder als Salz gebunden zugefügt.

In allen angeführten Fällen mag gelindes Erwärmen der Lösung stattfinden.

1259. J. E. Pratt, London. „Verfertigung von Glasspiegeln.“  
Datirt 24. März 1876.

Die Glasplatte empfängt drei Ueberzüge. Der erste, nach vorhergegangenem sorgfältigem Reinigen, ist eine Lösung von 1 Theil Zinnchlorid in 100 Theilen destillirtem Wasser; der zweite, ist eine Lösung von 2 Theilen Ammonoxalat, 4 Theilen Traubenzucker, 1 Theil Kalk und 1 Theil Cyankali in 1000 Theilen Wasser; der letzte Ueberzug ist der übliche von Silbernitrat, Ammoniak und Weinsäure.

1278. Dr. C. Reimer, Berlin. „Salicyl-Aldehyd.“

Datirt 25. März 1876.

Die kurzgefasste Specification giebt an, dass durch Behandlung von Phenol mit Chloral (oder Chloroform) und Aetzkalk; und des Productes mit einer Säure, Salicyl-Aldehyd entsteht.

1293. E. P. H. Vaughan, London. (L. Z. Jouve, Porto Rico.)  
„Zuckerraffination.“

Datirt 25. März 1876. P. P.

440. R. Gerstl: Die Chemie auf der 47. Versammlung der British Association in Plymouth. [15.—22. August 1877.]

Die Eröffnungsrede des diesjährigen Präsidenten der Chemischen Section, Professor Abel's, war eine Erörterung des bekannten Themas: Bedeutung rein wissenschaftlicher Forschung für die Errungenschaften der Technik, und es wurde als specielle Illustration die Eisen- und Stahlindustrie angeführt. Es ist war, dass bisher die Bestrebungen, die chemische Constitution des Stahles, oder die Ursache der Verschiedenheit in den mannigfaltigen Sorten von Gusseisen, oder die Bedingungen der Umwandlung von einer Art in die andere festzustellen, ohne Erfolg geblieben sind; allein es unterliegt keinem Zweifel, dass die Anwendung der Resultate rein chemischer Untersuchungen auf den Schmelz- und Frischprocess höchst werthvolle Vortheile ergeben hat. Unter den in dieser Beziehung wichtigen Arbeiten nehmen das Erfinden und Vervollkommen analytischer Methoden eine hervorragende Stelle ein. Der Redner nahm hier Gelegenheit zu bemerken, dass die glänzenden Ergebnisse, welche Arbeiter in der organischen Chemie erhalten; die Einfachheit und Bequemlichkeit der Arbeitsmethoden, und endlich die Leichtigkeit, mit welcher elegante Theorien aufgebaut oder modificirt werden können, grossen Einfluss darauf hätte, dass jüngere Kräfte sich fast ausschliesslich diesem Gebiete chemischer Thätigkeit zuwenden. Und doch giebt es kein besseres Beispiel eusiger, geduldiger Forschung, als die Ausarbeitung eines guten analytischen Verfahrens; die Resultate solcher Bemühungen dürfen denen der Forschungen in organischer Chemie ebenbürtig zur Seite gestellt werden. Zahllose Beispiele könnten zur Besätigung dieser Ansicht angeführt werden, doch wies Redner bloss auf eines,

das er aus den Verhandlungen dieser Association, als dieselbe vor sechsunddreissig Jahren in eben dieser Stadt tagte, zog. Liebig, der einen regen Antheil an der Thätigkeit dieses Vereines in den ersten Jahren nahm, schrieb an Dr. Playfair, dass die HH. Will und Varrontrapp eine ganz ausgezeichnete Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern ausgedacht hätten; die Methode sei „sehr genau und leicht auszuführen“. Professor Abel glaubt, es sei die einstimmige Ueberzeugung aller Chemiker, dass die Leistungen in analytischer Chemie von Männern wie Berzelius, Heinrich, Rose und Fresenius denselben hohen Rang einnehmen, wie die glänzenden Untersuchungen und theoretischen Speculationen eines Liebig, Laurent, Gerhardt oder Berthelot, und dass von allen Arbeiten Liebig's keine so grossen Einfluss auf die Entwickelung der organischen Chemie gehabt wie seine einfache Methode der Elementaranalyse.

Auf die Eisen- und Stahlindustrie zurückkommend erwähnte der Redner, dass die frühesten systematischen Untersuchungen britischer Eisenerze mit Dr. Percy begannen, der mit Hilfe der HH. Spiller und Dick die von S. H. Blackwell zusammengebrachte reichhaltige Sammlung von Erzen analysirte. Es folgten dann die wichtigen Arbeiten von Nicholson, Price und Riley, bestehend in der Benutzung der Resultate der Analyse für die Verbesserung der Produkte der Eisenindustrie. Die Beiträge von Lothian Bell und Siemens zu den Fortschritten des Ofenbetriebes sind zu frisch im Gedächtnisse um besonderer Erwähnung zu bedürfen.

Von den zum Vortrage gekommenen Mittheilungen sollen die interessanteren hier kurz gegeben werden.

W. N. Hartley. „Ueber die Bedingungen, unter denen flüssige Kohlensäure in Mineralien und Gesteinen vorkommt.“ Im Laufe der Untersuchungen über diesen Gegenstand (die von Zeit zu Zeit in diesen Berichten erwähnt wurden<sup>1)</sup>) wurden nebenbei die folgenden Beobachtungen gemacht:

- a) Die Blasen in einigen Höhlungen wurden beim Annähern einer Wärmequelle angezogen.
- b) Die Blasen in andern Höhlungen entfernen sich von der Wärmequelle.
- c) Steigen der Temperatur um 5° C. genügt, die scheinbare Anziehung zu verursachen.
- d) Steigen der Temperatur um  $\frac{1}{2}$ ° C. genügt, die scheinbare Abstossung zu verursachen.
- e) In manchen Fällen wurde eine Blase, die sich von einer Wärmequelle von gewöhnlicher Temperatur entfernte, angezogen, wenn

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1599; IX, 948; X, 297.

die Wärmequelle 60° C. erreicht; die Temperatur der Wärmequelle war stets um  $\frac{1}{2}^{\circ}$  bis 5° C. höher als die des Mineralen.

f) Diese Erscheinungen zeigten sich in Höhlungen, die sowohl Kohlensäure als auch Wasser enthielten; es macht keinen Unterschied, ob die Temperatur über jene des kritischen Punktes der Kohlensäure gesteigert wurde oder nicht.

Herr Hartley erklärt diese Erscheinungen folgendermassen. Man kann sich keinen Körper denken, der nicht Wärme aufnimmt und abgibt; es ist deshalb unmöglich zu denken, dass derselbe durch seine ganze Masse hindurch eine und dieselbe Temperatur besitze. Es folgt hieraus, dass ein leicht bewegliches Körpertheilchen, das durch sehr geringe Temperaturunterschiede in Bewegung gesetzt werden kann, die Fortpflanzung der Wärme von einem Punkte zum anderen deutlich sichtbar macht. Die kleinen Bläschen in den Höhlungen sind solche Körpertheilchen, und vibrierenden Bewegungen liefern den sichtlichen Beweis für den fortwährenden Durchgang der Wärme durch feste Körper.

Aus dem Verhalten einer Wasserblase in einem Stück Topas schliesst Verfasser, dass das Mineral sich ungefähr bei 342° C. — dem kritischen Punkte des Wassers — gebildet hat. Er glaubt ferner, dass, wenn flüssige Kohlensäure sich in einer Gesteinart vorfindet, es möglich sei, die Temperatur, bei welcher dieselbe entstanden ist, zwischen gewissen Grenzen festzusetzen.

J. M. Thomson, „Doppelverbindungen von Nickel und Kobalt.“ Bei einem Versuche, das von Vohl<sup>1)</sup> beschriebene Nickel-Kobalt-Kali-Sulfat,  $\text{Ni Co K}_4 (\text{SO}_4)_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , darzustellen, fand es sich, dass die aus einer die einfachen Kalisulfate der beiden Metalle in molekularen Mengen enthaltenden Lösung successive sich ausscheidenden Krystalle verschiedene Farben besaßen und gleichzeitig auch Dichroismus zeigten. Die ersten Fractionen sind grünlich grau in der Masse und das Nickel-Kali-Sulfat herrscht in ihnen vor; die später sich ausscheidenden Krystalle erscheinen mehr und mehr kirschroth mit vortretendem Kobalt-Kali-Sulfat.

Verfasser meint, dass Vohl's Formel richtig sein dürfte für isomorphe Metalle, deren Atomgewichte sich bedeutend von einander unterschieden, nicht aber wenn solche, wie Nickel und Kobalt, die gleiche Atomgewichte haben, in Doppelsalzen vorkämen, wo dann hohe Molekularformeln erforderlich wären, um die Constitution auszudrücken.

Die optischen Eigenschaften der verschiedenen Fractionen waren verschieden. Die Farben, die sich längs der verschiedenen Axen zeigten, folgten auf einander in der Ordnung des Spectrums; in den

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. LXV.

ersten Theilen mengen sich die mehr brechbaren Strahlen des Kobaltspectrums mit dem Grün des Nickels, während in den spätern Fractionen die Kobaltlinien deutlich zum Vorschein kommen.

Dass diese Salze nicht bloss Mischungen seien, erhellet aus der Thatsache, dass grosse Krystalle durchwegs denselben Dichroismus zeigen.

A. Vernon Harcourt, „Eine neue Lichteinheit für photometrische Messungen.“ Eine Mischung von 600 Volumtheilen Luft und 1 Volum von bei 50° C. destillirendem Petroleum (flüssig) aus einem 4 Zoll hohen, 1 Zoll in Durchmesser fassenden, und mit einer  $\frac{1}{4}$  zölligen Spalte versehenen Brenner verbrannt, soll einen beständigeren Massstab als eine Kerze abgeben.

C. R. Alder Wright, „Ueber Aconitin.“ Es war dies ein Resumé der in diesem Journale bei früherer Gelegenheit<sup>1)</sup> berichteten Ergebnisse der mit den Alkaloiden von *Aconitum ferox* und *A. Napellus* angestellten Versuche.

T. Wills, „Ueber Steinkohle vom nördlichen Polarkreise.“ Eines der Resultate der jüngsten englischen Nordpol-Expedition war die Entdeckung von Kohle in 81° 44' nördl. Breite, 65° 3' westlicher Länge (Greenwich). Analysirt ergiebt sie sich als gute bituminöse Kohle, die ungefähr 77 per Cent Kohle, etwas über 5 per Cent Wasserstoff, und weniger als 1 per Cent Schwefel enthält.

J. Watts, „Pyrocatechin als Abkömmling gewisser Varietäten Gerbsäure.“ Aus den bekannten Reactionen der Gallgerbsäure und Catechingerbsäure und ihrer Abkömmlinge schloss der Verfasser, dass die Blau liefernden Tannine beim Destilliren Pyrogallol, die Grün erzeugenden Tannine aber Pyrocatechin liefern würden, und zahlreiche Experimente bestätigten seine Vermuthung.

C. H. Stearn und J. W. Swan, „Neue Form für die Sprengelpumpe.“ Die Quecksilberbehälter, obere und untere, sind geschlossen, so dass die äussere atmosphärische Luft keinen Druck auf die Oberfläche des Quecksilbers ausübt. Der unmittelbare Gewinn dieser Einrichtung ist eine Verkürzung der Fallröhre ohne Verminderung der Wirksamkeit des Apparates. Man operirt folgendermassen. Der obere Quecksilberbehälter wird vollständig gefüllt und mit einem Stöpsel verschlossen; eine kleine Luftpumpe, die an dem untern Behälter angebracht ist, wird in Thätigkeit gesetzt, und das Quecksilber beginnt sonach rasch herabzufließen. Röhren von 9—10 Zoll Höhe gaben recht gute Resultate.

J. H. Gladstone „Talgkerzen, die lange der Einwirkung von Seewasser ausgesetzt waren.“ Die in Rede stehenden Kerzen wurden vor Kurzem aus den Trümmern eines Schiffes, das im Jahre

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1466; IX, 1808.



1702 an der spanischen Küste scheiterte, emporgebracht. Der Talg erschien als eine schwere, brüchige Masse, die sich bei der Analyse als Gemenge von Natron- und Kalksalzen ergab; es haben somit Natrium und Calcium die dreiatomige Gruppe  $C_3H_5$  ersetzt. Es verdient als bemerkenswerth hervorgehoben zu werden, dass obgleich der Talg 173 Jahre lang mit einer unbeschränkten Masse von Seewasser in Berührung gewesen, doch nur etwa eine Hälfte desselben Veränderung erlitten hat.

Herr Odling hielt einen Vortrag über „Gallium.“ Da alles über dieses Metall Bezügliche von meinem Pariser Collegen in diesen Blättern schon berichtet worden ist, brauche ich hierüber nichts weiter zu sagen. W. Barff's „Oxydul-Oxyd-Ueberzug für Eisen“,<sup>1)</sup> und T. Fairley's „Wasserstoff-Peroxyd“<sup>2)</sup> sind auch schon früher hier erwähnt worden.

Verschiedene kleinere Mittheilungen von W. H. Watson, C. T. Kingzett, B. Paul u. A., sowie die Beschreibung eines neuen Soda-processes von J. Maotear, waren in den localen Tagesblättern so ungenügend gegeben, dass eine Wiedergabe derselben ohne Nutzen wäre.

#### 441. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

##### I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

Bd. 188. Heft 8.

Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium Würzburg:

XLV. Saur, Richard. Ueber Aethylmethylacetessigester, Aethylmethyllessigsäure und  $\alpha$ -Aethylmethyl- $\beta$ -Oxybuttersäure. S. 257.

XLVI. Conrad, Max. Ueber Metallacetessigester. S. 269.

Michaelis, A. Ueber die Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit den Radicalen der aromatischen Reihe: zweite Abhandlung, über aromatische Phosphorverbindungen.

II. Benzinger, E. und Michaelis, A. Ueber substituirte Phosphenylsäuren. S. 275.

Böttinger, Dr. Karl. Beitrag zur Kenntniss der Brenztraubensäure. S. 293.

Sipöcz, L. Ueber Miargyrit und Kenngottit. S. 343.

Stenhouse, John, und Groves, Charles E. Ueber Dinitrosooocin und Dinitroocin. S. 358.

##### II. Journal für praktische Chemie.

No. 13, 14, 15.

Thomsen, Julius. Thermochemische Untersuchungen; XXV. Ueber Magnesium, Calcium, Strontium und Barium. S. 97.

Bässler, Dr. Paul. Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumcyanid. S. 125.

Drechsel, Dr. E. Ueber die Ausfällung des Kalks durch kohlensaure Alkalien. S. 169.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 912.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 948.

- Derselbe. Ueber einige neue carbaminsaure Salze. S. 180.  
 Derselbe. Zwei neue Bildungsweisen des Cyanamids. S. 201.  
 Eder, Josef Maria. Ueber die Einwirkung von Ferridcyaniden auf metallisches Silber. S. 211.  
 Smith, Dr. Harry J. Beiträge zur Kenntniss der drei isomeren Oxybenzoesäuren. S. 218.  
 Friedel, C. und Crafts, J. M. Ueber eine neue und allgemeine Methode der Synthese von Kohlenwasserstoffen, Acetonen etc. S. 223.  
 Ritthausen, H. Nachtrag zur Mittheilung: „Neue Methode zur Analyse der Milch etc.“ S. 237.  
 Winkler, Clemens. Berichtigung. S. 240.

### III. Dingler's polytechnisches Journal.

Bd. 226, Heft 1—6.

- Hibsch, J. Emanuel. Ueber einige Methoden zur Bestimmung des Schwefels im Roheisen. S. 61.  
 Schweder und Wrightson, F. Zur quantitativen Bestimmung des Nickels und Kobalts durch Elektrolyse. S. 65.  
 Flack und Guillem. Bleientsilberungsverfahren. S. 67.  
 Aus dem chemisch-technischen Laboratorium des Collegium Carolinum in Braunschweig:  
 Ebell, P. Ueber die Krystallisation von Metalloxyden aus dem Glase. S. 70.  
 1) Verhalten des Glases mit überschüssiger Kieselerde. S. 71. — 2) Verhalten des Glases mit überschüssigem Kalk. S. 72. — 3) Verhalten des Glases mit überschüssigem, phosphorsaurem Kalk. S. 73. — 4) Mit Kryolith geschmolzenes Glas. S. 76.  
 Debray, H. Lenoir's neues Verfahren zum Amalgamiren der versilberten Glaspiegel. S. 78.  
 Bulk's Saug- und Druckluftpumpe. S. 81.  
 Muencke, Rob. Gaslampe für kohlenwasserstoffreiche Leuchtgase, Fettgas, Oelgas etc. S. 83.  
 Calker, F. J. P. van. Bosch's Bürettenhalter, Filtrirgestelle, Klemmen ohne Metall und Schrauben. S. 84.  
 Pavesi, A. und Rotondi, E. Das Trinkwasser der Stadt Mailand. S. 85.  
 Griessmayer, V. Gautier's Tannin- und Farbstoffbestimmung im Weine. S. 91.  
 Versmann. Ueber Anthracenanalysen. S. 92.  
 Fremy, Guillemaire und Letecour. Das Chlorophyll und seine Verwendung in der Technik. S. 97.  
 Bachmeyer, W. Ueber die betrügerische Färbung der Weine. S. 98.  
 Nessler, J. Ueber Nachweis von Schwerspath, Gyps, feinem Sand und Kreide im Mehl. S. 99.  
 Verordnung, betreffend die Einrichtung, das Verfahren und den Geschäftsgang des Kais. Deutschen Patentamtes. S. 99.  
 Rosenthal, G. Ueber die Fällung des Mangans mit Wasserstoffsperoxyd. S. 154.  
 Cairns, Stöckmann, L., Holthof, C., und Korschelt, O. Bestimmung des Phosphors in Eisenerzen und im Eisen. S. 158.  
 Zulkowsky, Karl. Ueber einen Filtrirapparat für präparative Arbeiten. S. 162.  
 Aus dem chemisch-technischen Laboratorium des Collegium Carolinum in Braunschweig:  
 Ebell, Paul. Ueber die Krystallisation von Metalloxyden aus dem Glase. (Schluss.) S. 166.  
 5) Mit schwefelsauren Salzen geschmolzene Gläser. S. 168. — 6) Mit Schwefelmetallen geschmolzene Gläser. S. 168. — Schlussfolgerungen. S. 173.  
 Primke, F. Analyse eines isolirenden Glases. S. 174.  
 O'Sullivan, C., Märker und Griessmayer. Ueber die Einwirkung von Malzauszug auf Stärke. S. 175.  
 Valentin, G. Bereitung der Dextrin-Maltose. S. 179.

- Bode, Friedr. Vorschlag zu einer Modification am Hargreaves'schen Apparat. S. 180.
- Lunge, G. Ueber die Bestimmung der salpêtrigen Säure und Salpetersäure. S. 182.
- Wagner, Rud. v. Zur Geschichte der Rosolsäure und der Beziehungen dieser Säure zum Rosanilin. S. 190.
- Hofmann, A. W. Zur Kenntniss des Chrysoïdins. S. 197.
- Bell, J. L. Ueber die Ausscheidung von Kohlenstoff, Silicium, Schwefel und Phosphor im Frischfeuer, im Puddelofen und im Bessemerconverter. S. 264.
- Lilliman's Verfahren, klanglosen Metalllegirungen Klang zu ertheilen. S. 268.
- Leuschner's Desincrustation von Wasserleitungsröhren. S. 270.
- Fischer, Ferd. Ueber Thermometer und Pyrometer. S. 272.
- 1) Aenderung des Volums. S. 272. — 2) Aenderung des Aggregatzustandes. S. 276. — 3) Dissociation. S. 277. — 4) Optische und akustische Erscheinungen. S. 277.
- Bode, Friedr. Notizen aus der Schwefelsäurefabrikation. S. 278.
- Ersatz für Salpeter oder Salpetersäure. S. 278. — Etagen- oder Plattenöfen. S. 279. — Sauerstoffverlust in den Röstgasen. S. 280. — Platingefässe. S. 281.
- Monnier's Kupfergewinnungsprozess. S. 281.
- Heusner, Dr. Lactoskop. S. 288.
- Lunge, G. Ueber die Bestimmung der salpêtrigen Säure und Salpetersäure. (Schluss). S. 284.
- Balanche, Witz, Storck, v. Coninck, Dépierré, Perrey und Tatarinoff. Die Ueberführung von Chromoxydhydrat und chlorsaurem Chromoxyd in Chromsäure. S. 294.
- Bannow, A. Ueber Alkoholpräparate. S. 299.
- Bell, J. L. Ueber die Ausscheidung von Kohlenstoff, Silicium, Schwefel und Phosphor im Frischfeuer, im Puddelofen und im Bessemerconverter (Schluss). S. 351.
- Krom's Luftaufbereitung. S. 358.
- Bourrée. Ueber Hartglasfabrikation. S. 360.
- Pusch, Th. Nebenprodukte und Abfälle der Kali-Industrie in Stassfurt und Leopoldshall und der Einfluss der letzteren auf die Bode. S. 365.
- Jean, Ferd. und Pellet, H. Massanalytische Bestimmung der Sulfate der Alkalien und Erdalkalien. S. 367.
- Mc-Creath, Andrew S. Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen und Stahl. S. 369.
- Terquem, A. Zur Theorie der Bismaschinen. S. 370.
- Bode, Friedr. Ueber Concentration von Schwefelsäure auf 60° B. und über Denitrirung der nitrosen Schwefelsäure des Gay-Lussac'schen Apparates (Fortsetzung). S. 376.
- 1) Der Gloverthurm zum Concentriren allein benutzt. S. 376. — 2) Der Gloverthurm zum Concentriren und Denitriren benutzt. S. 379. — 3) Der Gloverthurm als Denitrificator, sowie als Vorwärmer benutzt. S. 381.
- Wagner, Rud. v. Das moderne unterschweflige Natron. S. 382.
- Muencke, Rob. Klemmvorrichtung für chemische Laboratorien. S. 387.
- Heumann, Karl. Zur Theorie leuchtender Flammen (Fortsetzung). S. 450.
- Fischer, Ferd. Ueber Thermometer und Pyrometer (Schluss). S. 463.
- 5) Elektrische Erscheinungen. S. 463. — 6) Vertheilung der Wärme (Fischer's Calorimeter). S. 464.
- Goldschmiedt, G., und Ciamician, G. Zur Dampfdichtbestimmung. S. 469.
- Mach, E. Untersuchungen über den Zucker der Trauben. S. 470.
- Lunge, G. Ueber die denitrirende Function des Gloverthurmes. S. 474.
- Bode, Friedr. Ueber Concentration von Schwefelsäure auf 60° B. und über Denitrirung der nitrosen Schwefelsäure des Gay-Lussac'schen Apparates (Schluss). S. 491.
- 4) Der Gloverthurm zum Concentriren und Denitriren benutzt, aber bei milderer Concentration der Röstgase an schwefliger Säure. S. 491. — D) Temperaturen und Concentration der Röstgase an schwefliger Säure, welche man erzielen kann bei der Röstung an armen Erzen, Blei- und Kupferstein. S. 498.

- Eder, Josef Maria. Ueber das Bleichen des Schellacks. S. 500.  
 Hofmann, A. W. Ueber einen neuen Farbstoff. S. 503.  
 Martius. Ueber die amerikanische Petroleumindustrie. S. 504.  
 Abbot, H. L. Gleichzeitige Entzündung von Mineralen. S. 507.  
 Karmarsch, K. Ueber die Methode, den Feingehalt des mit Kupfer legirten Silbers durch das specifische Gewicht zu bestimmen. S. 565.

#### IV. Archiv der Pharmacie.

VII. Bd. Februar – September.

- Dannenberg, E. Nachweis des Colchicins in gerichtlichen Fällen. S. 97.  
 Reichardt, E. Die Gruppe der Pectinkörper. S. 116.  
 Grätzel, A. Ueber Kreosot und Carbonsäure. S. 180.  
 Werner, H. Bemerkungen zu: B. Hirsch, Ueber die gebräuchlichen Aräometer und ein neues Normalaräometer. S. 187.  
 Godeffroy, R. Mittheilungen aus der pharmaceutischen Schule in Wien. S. 146.  
 Rullmann, W. Untersuchung einiger Wasserproben. S. 150.  
 Ungewitter, E. Schilder und Standgefäße. S. 154.  
 Hill Hassall, A. Ueber den Senf und dessen Verfälschungen. S. 156.  
 Flückiger, F. A. Praktische Notizen über das Drehungsvermögen ätherischer Oele. S. 198.  
 Mylius, E. Ueber das künstliche Senföl des Handels. S. 207.  
 Godeffroy, Richard. Eigenschaften des Resorcins. S. 218.  
 Husemann, Th. Weitere Studien über weniger bekannte Gifte. S. 214.  
 Ogston. Ueber Haarfärbung als Mittel sich unkenntlich zu machen. S. 224.  
 Nessler, D. J. Ueber Darstellung und Aufbewahrung der Medicinalweine. S. 226.  
 Dannenberg, E. Nochmals „Colchicin“ in Bier. S. 238.  
 Dieterich, Eugen. Zur Untersuchung des Bieres auf Stärkezucker. S. 246.  
 Hoffmann, H. Neues über Fermentpilze. S. 289.  
 Godeffroy, E. Asche von Xanthium spinosum. S. 297.  
 Pusch, Th. Die Nebenprodukte und Abfälle der Kali-Industrie in Stassfurt und Leopoldshall und der Einfluss der letzteren auf die Bode. S. 302.  
 Landerer, H. Mittheilungen. S. 320.  
 Vulpius, G. Ueber das Radiometer. S. 322.  
 Westphal, G. Ueber Aräometer und Mohr'sche Wagen. S. 332.  
 Reichardt, E. Nachschrift. S. 338.  
 Derselbe. Untersuchungen von Nahrungsmitteln. S. 339.  
 Flückiger, F. A. Berichte über die Chinapflanzungen in Britisch Indien. S. 386.  
 Hehner, O. Ueber die Nachweisung und quantitative Bestimmung freier Schwefelsäure und Salzsäure im Essig etc. S. 399.  
 Broeker, J. Decoctum cort. Chinae fuscae, regiae et rubrae, vom chemischen und therapeutischen Gesichtspunkte aus. S. 404.  
 Reichardt, E. Untersuchungen von Nahrungsmitteln. S. 408.  
 Krauthausen. Darstellung der Phosphorsäure. S. 410.  
 Jehn, Carl. Essigsäure-Bestimmung. S. 414.  
 Lösecke, A. v. Untersuchung von Ersatzmitteln für Milch, von Kraftmehl, Brod u. a. S. 415.  
 Johanson, Edwin. Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Dorpat. S. 418.  
 Hercher, R. Prüfung von Trinkwässern auf ihren Gehalt an salpetriger Säure und organischen Bestandtheilen etc. S. 426.  
 Kramers, J. G. Ueber die Zersetzung von Phenol in der Glühhitze. S. 440.  
 Gobley. Chemische Untersuchungen über das Gehirn. S. 445.  
 Hirschbach, Ed. Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Dorpat. S. 481.  
 Heintz, E. Ueber Cacao- und Chocolate Untersuchungen. S. 506.  
 Mankiewicz, G. Zur Bereitung des Liquor ferri acetic. S. 510.  
 Schmidt, E. Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Halle. S. 511.  
 Flückiger, F. A. Notizen über das Saponin der Sarsaparilla. S. 522.  
 Lösecke, A. v. Untersuchung der Brunnenwässer des Herzogthums Meiningen. S. 1.

- Hirsch, B. Erwiderung auf die Werner'sche Abhandlung über Aräometer. S. 16.  
 Schulze, E. Ueber Ventilation. S. 21.  
 Schmidt, E. Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Halle. S. 84.  
 Holdermann, E. Ueber das Vorkommen von Ammoniak in weinsteinsäuren Salzen. S. 44.  
 Calmberg, K. Zur Prüfung des Rothweins. S. 47.  
 Pusch, Th. Citronensäures Natron-Kali. S. 47.  
 Reichardt, E. Zusammensetzung eines Marktstückes. S. 48.  
 Bender, R. Notizen über einige Mineralquellen der Umgebung des Laachersees. S. 50.  
 Hirschsohn, E. d. Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Dorpat. S. 54.  
 Flückiger, F. A. Das Nördlinger Register. S. 97.  
 Werner, H. Ueber Rheum palmatum L. in botanischer und pharmacologischer Beziehung. S. 116.  
 Bernbeck, C. Ueber Verwendung von Aq. fontana in der Receptur. S. 187.  
 Christel, G. Practische Notizen. S. 189.  
 Reichardt, E. Untersuchung von Weinen auf den Gehalt an Glycerin, Farbstoff u. s. w. S. 142.  
 Hirschsohn, E. d. Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Dorpat. S. 152.  
 Husemann, Th. Die Verbreitung der Krampfgifte im Pflanzenreiche und ihr physiologischer Nachweis. S. 193.  
 Böhlig, E. Ueber Wasserreinigung resp. ein neues, höchst rationelles Mittel, jede Kesselsteinbildung zu verhüten. S. 226.  
 Helm, O. Notizen über die chemische und physikalische Beschaffenheit des Bernsteins. S. 229.  
 Werner, H. Honig-Verfälschung. S. 246.  
 Hirschsohn, E. d. Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Dorpat. S. 247.

### V. Comptes rendus.

T. LXXXV No. 4—14.

- Berthelot. Fixation de l'azote sur les matières organiques et formation de l'ozone sous l'influence de faibles tensions électriques. S. 178.  
 Guérout, A. De l'électrolyse de l'acide sulfureux. S. 225.  
 Riche, Alf. Note sur le dosage du manganèse, du nickel, du zinc et du plomb. S. 226.  
 Horstmann. Sur la densité de vapeur des sulfhydrates d'ammoniaque. S. 229.  
 Livache, Ach. Recherches sur la nature des gaz contenus dans les tissus des fruits. S. 229.  
 Maumené, E.-J. Sur les produits de fermentation des boues de Paris. S. 232.  
 Baudrimont, A. Observations sur les équivalents chimiques, comparés aux éléments corpusculaires. S. 277.  
 Ditte, A. Note sur la séparation du fer du chrome et de l'uranium. S. 281.  
 Riban, J. Sur quelques propriétés des sulfures de platine au point de vue analytique. S. 283.  
 Montgolfier, J. de. Sur un nouveau mode de transformation du camphre en camphène. S. 286.  
 Wehrlin, E. et Giraud, E. Note sur quelques composés du titane. S. 288.  
 Carnot, Ad. Sur le dosage de la potasse. S. 301.  
 Gautier, Arm. Sur les catéchines. S. 342.  
 Troost, L. Sur la vapeur de l'hydrate de chloral. S. 400.  
 Ditte, A. Note sur quelques propriétés du sulfure de cadmium. S. 402.  
 Clermont, Ph. de et Guiot, H. Sur quelques propriétés générales des sulfures métalliques. S. 404.  
 Gouy. Sur les caractères des flammes chargées de poussière saline. S. 439.  
 Etard, A. Recherches sur les chromates. S. 442.  
 Gosselin, E. Densimètre donnant le poids spécifique des corps solides par une simple lecture. S. 457.

- Chevreul, E. Mémoire sur les combinaisons du chlorhydrate d'ammoniaque avec les chlorures de potassium et de sodium. S. 498.
- Corenwinder, B. et Contamine, G. Recherches sur l'acide phosphorique des terres arables. S. 501.
- Milan-Nevolet. Étude de quelques dérivés de l'éthylvinyle. S. 514.
- Bernard, Cl. Critique expérimentale sur le mécanisme de la formation du sucre dans le foie. S. 519.
- Trécul, A. Réflexions sur la formation de l'amidon et de la cellulose, à l'occasion de la Communication précédente.
- Violle, J. Chaleur spécifique et chaleur de fusion du platine. S. 548.
- Jousselin. Sur la nitrosoguanidine. S. 548.
- Dieulafoy, L. L'acide borique; méthodes de recherches; origine et mode de formation. S. 605.
- Dufresnoy. Emploi des terres pyriteuses pour le traitement des vignes phylloxérées. S. 608.
- Draper, H. Découverte de l'oxygène dans le Soleil, et nouvelle théorie du spectre solaire. S. 618.
- Croullebois. Sur la mesure exacte de la chaleur de dissolution de l'acide sulfurique dans l'eau. S. 617.
- Serge Kern. Quelques nouvelles recherches sur le davyum. S. 628.
- Greene, H. Nouveaux modes de formation de l'oxyde d'éthylène. S. 624.

## VI. Bulletin de la Société chimique de Paris.

No. 8—7.

- Bourgoin, Edm. Action du brome sur l'acide pyrotartrique ordinaire (2<sup>e</sup> mémoire). P. 98.
- Miquel, Pierre. Sur deux nouvelles sulfo-urées à radicaux acides. P. 103.
- Miquel, Pierre. Sur la préparation du sulfocyanate de silicium. P. 103.
- Lermontoff, Mlle. J. Société chimique de Saint-Petersbourg. — Séance du 10/22 mars. — Correspondance russe. P. 106.
- Bourgarel, Ch. Sur un produit nouveau (acide phyllique) contenu dans les feuilles d'un certain nombre de végétaux. P. 148.
- Lermontoff, Mlle. Société chimique russe. — Séance du 7/19 avril 1877. — Correspondance russe. P. 151.
- Riban, J. Sur quelques propriétés des sulfures de platine au point de vue analytique. P. 241.
- Kosmann, C. Études sur la glycérine, la cellulose et la gomme. Transformation de la glycérine en glucose. P. 246.
- Pellet, H. Influence de l'alcalinité de diverses substances sur le pouvoir rotatoire du sucre. P. 250.

## VII. Bulletin de la Société industrielle de Rouen.

No. 8 (Mai et Juin).

- Perrey. Note sur la préparation de l'Acide perchlorique. P. 286.
- Witz, G. Notes sur le Noir d'aniline: IV. Étude des propriétés chimiques du Noir d'aniline produit par oxydation à l'aide des chlorates. P. 288.
- Vincent, Camille. Note sur la Triméthylamine et ses principaux composés salins. P. 312.

## VIII. Journal of the Chemical Society.

July, August, Sept.

- Riley, E. On the Estimation of Manganese in Spiegeleisen, and of Manganese and Iron in Manganiferous Iron Ores. P. 1.
- Thomas, J. W. On some Points in Gas Analysis. P. 28.
- Russell, W. J., and Lapraik, W. Experiments on the Decomposition of Nitric Oxide by Pyrogallate of Potash. P. 85.
- Fruen, S. T., and Jonas, G. The Analysis of Carbonates by means of the Calorimeter. P. 88.

- Pattison Muir, M. On certain Bismuth-compounds. Part V. P. 40.  
 Pattison Muir, M. On a Method of Detecting Small Quantities of Bismuth. P. 45.  
 Stenhouse, John, and Groves, Charles E. Contributions of the History of the Naphthalene Series. P. 47.  
 Acworth, J. J., and Armstrong, Henry E. Communications from the Laboratory of the London Institution: — Researches on the Reduction of Nitric Acid and the Oxides of Nitrogen. Part I. On the Gases evolved by the Action of Metals on Nitric Acid. P. 54.  
 Perkin, W. H. On Dibromacetic and Glyoxylic Acids. P. 90.  
 Dale, R. S., and Schorlemmer, C. Transformation of Aurin into Rosaniline. P. 121.  
 Cross, C. F. On Primary normal Heptyl Alcohol, and some of its Derivatives. P. 128.  
 Pattison Muir, M. On certain Bismuth Compounds. Part VI. P. 128.  
 Pattison Muir, M. On a Slight Modification of Hofmann's Vapour-density Apparatus. P. 140.  
 Mallet, J. W. Note on the Fluid contained in a Cavity in Fluorspar. P. 144.  
 Thomas, J. W. On the Gases enclosed in Lignite Coal and Mineral Resin from Bovey Heathfield, in Devonshire. P. 146.  
 Smith, Watson. Action of Solutions of Alkaline Oxalates on the Earthy Carbonates, and of Solutions of Alkaline Carbonates on the Earthy Oxalates. P. 245.  
 Friswell, R. J., and Greenaway, A. J. Note on Thallious Platinocyanide. P. 251.  
 Atkinson, R. W. Note on Persulphocyanic Acid. P. 254.  
 Grimshaw, Harry. On Di-isopentyl or Diamyl. P. 260.  
 Tilden, W. A. On the Oxidation-products of the Alotins. P. 264.

### IX. Maandblad voor Naturwetenschappen.

7<sup>e</sup> Jaarg. No. 7.

- van der Plaate, J. D. Het ondersalpeterigzuur en zijn zilverzout.  
 van der Burg, E. A. Koperwaterstof.  
 van't Hoff, J. H. Over de bindings-richtingen van het stikstof-atom.  
 van't Hoff, J. H. Over de inwerking van zink op een mengsel van jood- en chlorazijnzuren en oxalzuren ether.  
 Gunning, J. W. Over den weerstand, dien rottings-bacterien bieden aan alcohol.  
 Gunning, J. W. Toestel voor het aantoonen der gewichts-vermeerdering bij de verbranding.  
 Tjaden-Modderman, R. S. Bijdrage tot het onderzoek van arsenik- en anti-moonvlekken.

### X. Gazzetta chimica italiana.

Fasc. VIII e IX.

- Cossa, A. Sulla Predazzite Periclasifera del Monte Somma. P. 398.  
 Pollacci, E. Ricerca qualitativa dell' anidride carbonica. P. 400.  
 Guareschi, J. Nuove ricerche sulla asparagina. P. 404.  
 Guareschi, J. Sul pentafenilclorotane ed altri prodotti dell' azione del sodio sul tetraclorometane e monobromobenzina. P. 409.  
 Guareschi, J. Sulla tribromoacetamide. P. 411.  
 Schiff, R. Intorno alla furfuramide e la furfura. P. 412.  
 Paterò, E., e Colombo, C. Sopra taluni derivati del cimene. P. 421.  
 Rosetti, F. Sulla temperatura delle fiamme. P. 422.

### XI. Proceedings of the American Chemical Society.

Vol. I. No. 1—8.

- Endemann, Hermann. On the Determination of the Relative Effectiveness of Disinfectants. P. 24.  
 Casamajor, P. On the Amalgamation of Iron, and of some other metals. P. 49.  
 Walz, Isidor. On the General Occurrence of Vanadium in American Magnetites. P. 58.

- Schweitzer, Paul. Action of Impure Rain Water on Lead Pipes. P. 66.  
 Schweitzer, Paul. On the Cause of Discrepancies in the Estimation of Silver in Pig Lead. P. 67.  
 Schweitzer, Paul. Analysis of the Gneiss of Manhattan Island. P. 69.  
 Endemann, Hermann. Bismuth in Lead in the Manufacture of White Lead. P. 70.  
 Sornwall, H. B. Kerosene Oil. P. 71.  
 Mitchell, Howard W. Preliminary Note on Litmus. P. 79.  
 Stillwell, Charles M. On the Occurrence of Vanadium in American Hematites and other Secondary Iron Ores. P. 84.  
 Schweitzer, Paul. Some New Acid Ammonium Sulphates. P. 88.  
 Bourgougnon, A. Pennsylvania Petroleum. P. 91.  
 Dunnington, F. P. Method of Determining Sulphur in Coal. P. 97.  
 Casamajor, P. Estimation of Potassium as Acid Tartrate. P. 98.  
 Merrill, R. S. Epsilon and Method of Testing Petroleum Oil. P. 115.  
 Bourgougnon, A. Quantitative Determination of Naphtha in Crude Petroleum. P. 119.  
 Grabowaky, J. On Galician Ozokerite and Ceresine. P. 121.  
 Land, William J. Mica Scale Pans. P. 126.  
 Land, William J. Determination of Carbonic Acid by Loss of Weight in the Apparatus. P. 127.  
 Walz, Isidor. On Some Regularities of Color and Color Changes. P. 128.  
 Science in America. Inaugural Address of Dr. John W. Draper, as President. P. 135.  
 Mott jun., H. A. Manufacture of Artificial Butter. P. 154.  
 Casamajor, P. Contributions to Volumetric Analysis. First Paper: On a New Portable Burette. P. 159.  
 Cairns, F. A. On the Determinations of Phosphorus in Pig Iron, by Means of Molybdic Acid. P. 167.  
 Endemann, H. Alcohol in Statu Nascendi. P. 173.  
 Williams, Chas. P. Analysis of Mine Water from the Lead Region of South-west Missouri. P. 179.  
 Casamajor, P. Contributions to Volumetric Analysis. Second Paper: On a New Mounted Burette. P. 181.  
 Casamajor, P. Contributions to Volumetric Analysis. Third Paper: Corrections of the Errors Due to Variations of Temperature. P. 188.  
 Cornwall, H. B. Analysis of Potable Waters. P. 201.

## XII. Berg- und Hüttemännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer.

Jahrgang 1877 (No. 29—32).

- Meteorologische und magnetische Beobachtungen zu Clausthal im Monat Juni 1877.  
 W. Köhler, die Steinkohlenformation in Nord-Spanien (Fortsetzung).  
 Egleston, die Boston- und Colorado-Hüttenwerke.  
 Wertz, Nachrichten aus dem nördlichen Chili.  
 H. Hartmann, Reiseskizzen aus den Vereinigten Staaten von Amerika.  
 Mittheilungen aus den Verhandlungen des Bergmännischen Vereins in Freiberg. (Widerstandsfähigkeit des Aluminiums gegen äussere Einflüsse, eigenthümliches Erzvorkommen zu Miltitz bei Meissen.)  
 Turley, die Seilfahrgänge auf dem Wilhelmsschachte zu Oelsnitz.  
 de Macar, über Puddelöfen nach dem System Böttius.  
 Turley, Schwedens Montanindustrie im Jahre 1874.  
 Zincken, die Kugelkohle von Vasas in Fünfkirchen.  
 Sauvage, die hydraulische Goldgewinnung in Californien.  
 Notizen. Kaiserl. deutsches Patentamt. Fels, Sprengmittel — Diorexin. Verfahren, Gypsabgüsse gegen periodische Abwaschungen widerstandsfähig zu machen.  
 Blair, Analysen von Chromstahl. Schutz der Metalle gegen Rost. Othe-graven, Verwendung des Zinks gegen Kesselstein. Bauer's Cokesofensystem. Keller, die Verwendung feuerfester Steine. Crampton's Puddelöfen. Luck, ein neuer Indicator zur Titirung von Alkalien und Säuren.



- Ueberfüllung eines Hohofens mit gepresster Luft. Practischer Nutzen des Spectroscops. Mosler, Kupferindustrie der Vereinigten Staaten. Krümer, Manganbestimmung im Eisen. Greiner, über die Nomenclatur der Eisen-carburate. Nickelerzverhüttung. Hartmann, Einfluss des heissen Windes auf die Qualität des Roheisens. Gautier, dichte Stahlgüsse. Stewart, Goldgewinnung auf nassem Wege. Rohlig's Magnesiapreparat gegen Kesselstein. Orsat's Apparat. Probirtaxen des New-Yorker Laboratoriums. Godfroy-Howson's rotirender Puddelofen 268. Mc. Creath, über Kohlenstoffbestimmung in Eisencarburaten. Körting's Dampfstrahl-Unterwindgebläse. Jahn, über Anwendung von Schlackenwolle in der Bautechnik. Laspeyres, chemische Untersuchung von Nickelerzen. Bohrmaschinen. Ward, Kohlenstoffgehalt im Ferromangan. Petroleumvorkommen im Kaukasus. Photographisches Copirpapier. Kirchner, Wandtafeln. Schliephake, Herstellung von Schlackenwolle. Sebastin. Bell, Reductionswärme der Eisenerze. Orsat's Apparat zur Gasanalyse. Grosse Leistung von Bessemerwerken. Californische Zinnobergrube. Chromeisen. v. Wagner, technische Anwendung der Ammonvanadate. Paul's Zinkhütten in Oberschlesien. Lawrence's Cupoloöfen.
- Besprechungen. Vogel, practische Spectralanalyse irdischer Stoffe. Frantz, Beruf und Berechtigung Deutschlands und Frankreichs zu Production und Absatz von Stahl. Pütz, Ursachen und Tragweite der Krise in der Kohlen- und Roheisen-Industrie. Höfer, die Petroleum-Industrie Nord-Amerikas. Kloos, geognostische und geographische Beobachtungen im Staate Minnesota. v. Kerpely, Bericht über die Fortschritte der Eisenhütten-technik im Jahre 1874.
- Inhaltsangaben. Neues Jahrbuch für Mineralogie etc. von Leonhard und Geinitz. Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie von Groth. Engineering and Mining Journal, New York.

(No. 88—86.)

- Ledebur, eisenhüttenmännische Untersuchungen (Kohlenstoffausscheidung im Hohofen, Hartguss, Roheisen mit Kieselsäureüberzug, Widerstandsfähigkeit des Eisens gegen Säuren).
- Sauvage, hydraulische Goldgewinnung in Californien.
- Herstellung von Eisenmangan in Oesterreich.
- Meteorologische und magnetische Beobachtungen zu Clausthal im Juli 1877.
- Köhler, die Steinkohlenformation in Nord-Spanien (Fortsetzung).
- Nordström, Bergmännisches aus Nord-Amerika (Eisenerze und Aufbereitung mittelst electromagnetischer Maschinen, Bohrlöcher, Aufbereitung der Kupfererze am Oberensee).
- Hartmann, Reiseskizzen aus den Vereinigten Staaten von Amerika.
- Lundborg, über Nickelgewinnung.
- Hering, Eisensäurebildung im Rundschaftofen.
- Simons, Aetzen von Stahl und Eisen.
- Hauch, Benutzung der Kiese als Brennmaterial; Kupferextraction aus Malachiten mit Eisenchlorürlösung.
- Köhler, die Luftsetzmaschine von L. Bremon in Madrid.
- Höfer, die Petroleum-Industrie in Nord-Amerika.
- Der Hunt-Douglass-Prozess zur Kupferextraction.
- Notizen. Die Kupferwerke der Russia Copper Comp. am Ural. Deutschlands Steinkohlenvorrath. Tellurerze in Nordcolorado. König, Schwefel und seine Anwendung. Neuerungen beim Pribramer Berg- und Hüttenwesen. Mennessier's Puddelofen. Mannstaedt, Lagerung der Zapfen für Triowalzenwerke. Petersen, Anwendung der Triowalzen bei Blechwalzwerken. Sailer, falscher Siebener beim Bessemern. Diamanten und ihre technische Verwendung. Amerikanische Oefen für Hüttenwerke. Kupfererze am Oberensee. Mittel gegen Bleivergiftung. Dr. C. Künzel. Diorexin. Riebeck, Nasspresssteine oder Briquettes. Röhrig, über Schmirgelschleifäder. Ozokerit im Kaukasus. Laspeyres, über die Krystallform des Antimons. Erdbeben in Norwegen. Hirsch, Bestimmung des Schwefels im Roheisen. Guillem, Entsilberung des Werkbleies durch Zink. Haindl, über das Härten der Münztempel.

Gintl, Manganbronze. Rosenthal, siliciumhaltiges Ferromangan. Than, Verbrennungswärme des Knallgases. Karmarsch, hydrostatische Silberprobe. Lecken der Hohofenformen. Bleiröhren zu Hauswasserleitungen. Bonnard's Puddelofen. Winkler, Herstellung von Arsen aus den Rückständen der Anilinfarbenfabriken. Hasenclever, der modificirte Röstofen von Hasenclever und Helbig. Westphälische und englische Steinkohlen. Verbleites Eisenblech und Zinkblech. Barff's Mittel gegen Eisenrost. v. Tunner, das Sortiren des Stahls. Brunton, Silberextraction mittelst unterschweflig-saurer Kalkerde. Bell, Mittheilungen über den Wärmeverbrauch in Hohöfen. Besprechungen. Bernoulli-Autenheimer's Dampfmaschinenlehre. Strippeimann, Deutschlands industrielle Krisis in der Gegenwart und die Mittel zu deren Abhülfe. Ledebur, die Verarbeitung der Metalle auf mechanischem Wege.

Inhaltsangaben. Zeitschr. d. Berg- u. Hüttenmännischen Vereins für Steiermark und Kärnthen. Revue universelle. Zeitschrift für das Preuss. Berg-, Hütten- und Salinenwesen.

### Berichtigungen.

- Heft 9, Seite 971, Zeile 4 v. u. lies: „ $C_7Br_5H_3$ “ statt „ $C_7H_5Cl_3$ “.
- 9, - 975, - 3 v. o. lies: „ $\frac{mv^2}{2}$ “ statt „ $\frac{mr^2}{2}$ “.
- 9, - 975, - 15 v. u. lies: „ $C_2H_3Br$ “ statt „ $C_2H_3B_2$ “.
- 10, - 1105, - 4 v. o. lies: „ $C_nH_{2n+2}$ “ statt „ $C_nH_{2n}$ “.
- 12, - 1215, - 18 v. u. lies: „Naubeim“ statt „Mannheim“.

Nächste Sitzung: Montag, 29. October 1877.

## Sitzung vom 29. October 1877.

Vorsitzender: Herr C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der Sitzung vom 15. October wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

- Dr. Theodor Diehl, Universitäts-Laboratorium in Zürich  
(durch Merz und Abeljanz);  
Fritz Dittler, Berlin, Pionier-Str. 1a, II (durch C. Liebermann und F. Giesel);  
Erwin Härter, } Assistenten am physiolog. Laboratorium  
Albert Kossel, } in Strassburg  
(durch E. Baumann und E. Salkowski);  
Erich Harnack, Assist. am pharmakol. Laborat. in Strassburg (durch E. Baumann und E. Salkowski);  
König, Handelschemiker, Krefeld (durch G. Krämer und H. Buff);  
Fred. Robert Stevens, Royal College of Engineers, London (durch Dr. G. Archbold und E. Schering);  
O. Korchelt, Prof. der Chemie an der medicin. Schule in Tokio [Japan] (durch C. Rammelsberg und C. Liebermann);  
M. Dennstedt, Lieutenant a. D., Berlin, Waldemar-Str. 64 (durch S. Gabriel und A. Michael);  
F. Berger, Berlin, Georgenkirch-Str. 13 pt. (durch S. Gabriel und A. Michael);

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

- N. Mentschutkin. Analytische Chemie für den Gebrauch im Laboratorium und zum Selbststudium. Deutsche Ausgabe von O. Bach. Leipzig 1877. (Vom Herausgeber.)  
Albert Orth. Rüdersdorf und Umgegend auf geognostischer Grundlage agronomisch bearbeitet. Berlin 1877. [Abhandlungen zur geologischen Specialkarte von Preussen und den Thüringischen Staaten. Band II, Heft 2.] (Vom Verf.)  
Heinr. Precht. Untersuchungen über Derivate des Acetessigäthers und der Dehydracetsäure. Inaug.-Dissert. Hannover 1877. (Vom Verf.)  
Ic. Guareschi. Le densità anomala dei vapori. Bologna 1877. (Vom Verf.)  
Allgemeine Chemikerzeitung. No. 42, 43.

Im Austausch:

- Justus Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 189, Heft 1 u. 2.  
Archiv der Pharmacie. October.  
Chemisches Centralblatt. No. 42.  
Deutsche Industriezeitung. No. 42.

Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. X.

Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses in Preussen. VIII. Heft.  
 Chemical News. No. 984.  
 Revue scientifique. No. 16, 17.

**Durch Kauf:**

Comptes rendus. T. LXXXV, No. 16—17.  
 Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 226, Heft 1, 2.

Der Schriftführer i. V.:  
 E. Salkowski.

Der Vorsitzende:  
 C. Liebermann.

## Mittheilungen.

**442. C. Rammelsberg: Ueber das Atomgewicht des Molybdäns und die phosphormolybdänsauren Salze.**  
 (Vorgetragen in d. Sitzung vom Verfasser.)

### Das Atomgewicht des Molybdäns.

Berzelius' Versuche vom Jahre 1818 gaben, mit dem jetzt geltenden Atomgewicht von N und Pb berechnet,  $Mo = 95.3$ .

Svanberg und Struve erhielten durch Verwandlung von  $MoS_2$  in  $MoO_3$  im Mittel die Zahl 92.14; allein da die Grenzwerte von 10 Versuchen 97.1 und 90.5 sind, so hat schon Strecker mit vollem Recht bemerkt, dass die Zahl 92 kein grosses Vertrauen verdiene. Später hat Dumas angekündigt, Mo sei = 96, ohne jedoch factische Beweise mitzuthellen. Debray führte hierauf an, er habe sowohl durch Reduction der Säure in Wasserstoff, als auch durch die Analyse des Silbersalzes die Zahl 96 erhalten, jedoch auch Debray hat die Belege dafür nicht publicirt. Zuletzt hat auch Meyer  $Mo = 95.8$  gefunden.

Somit scheint die Zahl 96, der die alte Bestimmung Berzelius' schon nahe kam, der Wahrheit besser zu entsprechen, als die vielfach benutzte 92. Für die nachfolgenden Versuche über die Phosphomolybdate war es jedoch wünschenswerth, das Atomgewicht des Mo mittelst eigener Versuche zu bestimmen. Durch Reduction der Säure in Wasserstoff zu Metall habe ich nun gleichfalls  $Mo = 96.18$  erhalten und werde desshalb weiterhin die Zahl 96 benutzen.

### Phosphormolybdänsaure Salze.

Berzelius fand die Löslichkeit der Molybdänsäure in Phosphorsäure. L. Gmelin entdeckte das unlösliche gelbe Ammoniaksalz, Svanberg und Struve analysirten dasselbe, glaubten aber, gleich wie Gmelin, sein Gehalt an Phosphorsäure sei unwesentlich. Diesen Irrthum berichtigte Sonnenschein. Da das Salz seitdem vielfach zur Entdeckung und Bestimmung der Phosphorsäure dient, ist es auch

oftmals analysirt worden, allein bis jetzt kennt man seine Zusammensetzung nicht mit Sicherheit, insofern nach den Versuchen von Sonnenschein, Seligsohn, Nutzinger, Spiess, Eggertz, Sopp und Debray  $P_2O_5 : MoO_3 = 1:20$  bis  $1:29$ ,  $P_2O_5 : Am_2O = 1:2.4$  bis  $1:5$  ist. Am meisten scheint man der Angabe Debray's vertraut zu haben, der jene Verhältnisse hier und bei dem Kalisalz  $= 1:20$  und  $1:3$  annimmt. Diesem Chemiker verdanken wir auch die Kenntniss der Phosphormolybdänsäure und verschiedener Salze, in denen beide Säuren in anderen Verhältnissen enthalten sind.

Veranlasst durch Versuche, über die Phosphorbestimmung im Roheisen u. s. w., habe ich versucht, zunächst die Zusammensetzung der unlöslichen, gelben Salze und der aus ihnen durch die Einwirkung von Alkalien entstehenden, farblosen und zum Theil krystallisirten Phosphomolybdate festzustellen.

#### Gelbes phosphormolybdänsaures Ammoniak.

Zur Fällung dienten eine salpetersaure Lösung von krystallisirtem, molybdänsaurem Ammoniak und freie Phosphorsäure. Das lufttrockene Salz verliert über Schwefelsäure seinen ganzen Wassergehalt. Es ist alsdann bei  $100^\circ$  beständig, entwickelt aber bei  $120^\circ$  schon etwas Ammoniak. Als Mittel mehrerer gut stimmender Versuche erhielt ich:

Molybdänsäure .	86.45
Phosphorsäure .	3.90
Ammoniumoxyd	3.25
Wasser . . . . .	5.77
	<u>100.37</u>

Das Molekular-Verhältniss werden wir weiterhin erörtern.

#### Gelbes phosphormolybdänsaures Kali.

Zu seiner Darstellung wurde Molybdänsäure mit kohlensaurem Kali geschmolzen, im Uebrigen wie vorher verfahren. Es gleicht im Ansehen ganz dem Ammoniaksalz, verliert aber das Wasser vollständig erst bei  $120-140^\circ$ ; und erleidet dann selbst bei starkem Erhitzen keinen Verlust, so dass es für die Phosphorbestimmung dem Ammoniaksalz vorzuziehen ist. Unter den verschiedenen analytischen Methoden finde ich diejenige am besten, welche die Molybdän- und Phosphorsäure mittelst Quecksilberoxydulnitrat zunächst abscheidet.

Der Wassergehalt fand sich  $= 5.48-5.92$  pCt.

Sieben Analysen gaben im Mittel:

Molybdänsäure	84.43
Phosphorsäure	3.78
Kali . . . . .	6.86 (7.96) <sup>1)</sup>
Wasser . . . . .	5.55
	<u>100.62</u>

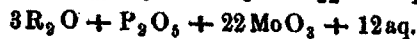
<sup>1)</sup> Maximum.

Vergleicht man nun die aus den analytischen Mitteln beider Salze folgenden Molekular-Verhältnisse, so erhält man:

	R <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
Ammoniaksalz	2.98	1	21.9	11.7
Kalisalz . . . .	2.8	1	22.2	11.7

(3.1)

Also offenbar 3            1            22            12

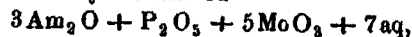


Durch Discussion von neun vorliegenden Analysen lässt sich zeigen, dass weder 20 noch 24 Mol. MoO<sub>3</sub> vorhanden sein können, dass also Debray's Annahme der ersten Zahl nicht richtig ist.

Zu demselben Resultat hat eine Reihe von Versuchen geführt, bei welchen eine Lösung von phosphorsaurem Natron von genau bestimmtem Gehalt mit einer kalihaltigen, sauren Molybdänlösung gefällt und der bei 140° getrocknete Niederschlag gewogen wurde.

Verhalten der gelben Phosphomolybdate zu den Alkalien.

Längst bekannt ist die Löslichkeit des Ammoniaksalzes. Aus der Lösung in Ammoniak krystallisirt ein farbloses Salz, welches Zenker schon 1853 beschrieben und untersucht hat. Man erhält dasselbe noch leichter aus molybdänsaurem Ammoniak, Phosphorsäure und überschüssigem Ammoniak. Die dünnen Prismenaggregate sind leicht löslich; ihre Analyse führte zu

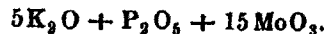


was mit Zenker's Resultaten genau übereinstimmt.

Durch Zusatz einer Säure fällt aus der Lösung sogleich wieder das gelbe Salz nieder, allein in dem Filtrat bleibt stets eine gewisse Menge Molybdänsäure, natürlich neben Phosphorsäure und Ammoniak. Die ungleiche Menge der ersteren erlaubt weder unzweifelhaft daraus die Zusammensetzung des gelben Salzes abzuleiten, noch den Verlauf des Prozesses genau zu verfolgen.

Verhalten des Kalisalzes zu Kali.

Durch eine angemessene geringere Menge Kalilauge verwandelt sich das gelbe Salz in ein unlösliches, weisses, in einer grösseren Menge Kali löst es sich vollständig auf. Das weisse, unlösliche Salz ist im getrockneten Zustande



Durch Säuren wird es sogleich wieder in das gelbe Salz verwandelt, jedoch erhält man nicht immer dieselbe Menge von diesem; im Filtrat scheinen K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und MoO<sub>3</sub> in dem Molekularverhältniss 6 : 1 : 12 zu stehen.

Die Flüssigkeit, welche bei der Bildung dieses Salzes erhalten wird, scheidet beim Erhitzen eine grosse Menge dreifach molybdänsauren Kalis K<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> in käsigen Flocken ab.

Das soeben beschriebene amorphe, weisse Salz löst sich mit Leichtigkeit in Kalilauge auf, und giebt beim Verdunsten Krystallrinden von normalem, molybdänsaurem Kali  $K_2MoO_4$ , welche ein wenig Phosphorsäure enthalten.

Debray giebt an, dass aus dem gelben Kalisalz durch überschüssiges Kali ein dem Ammoniaksalz analoges mit 5 Mol.  $MoO_3$  entstehe. Es gelang mir auf diesem Wege nicht, die Verbindung rein zu erhalten, wohl aber, indem ich 1 Mol.  $K_2CO_3$  mit 2 Mol.  $MoO_3$  schmolz und die Lösung mit Phosphorsäure versetzte. Nach dem Abdampfen bilden sich grosse, farblose, luftbeständige Krystalle, welche dem zweigliedrigen System angehören, Combinationen eines Rhombenoktaeders und seines Dodekaids, mit dem Axenverhältniss  $a:b:c = 0.72:1:0.715$ , also nahezu viergliedrig sind; diese Krystalle verlieren beim Erhitzen Wasser und bestehen aus:

Molybdänsäure	56.00
Phosphorsäure	11.60
Kali . . . . .	21.09
Wasser . . . . .	10.62
	<hr/>
	99.31

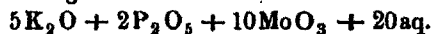
Sie sind also die gesuchte Verbindung.

Durch Säuren wird die Lösung unter Abscheidung des gelben Salzes zersetzt.

Löst man dreifach molybdänsaures Kali in möglichst wenig Kalilauge auf, und fügt ein wenig Phosphorsäure hinzu, so schiessen aus der concentrirten Lösung lange, weisse, glänzende Prismen an, welche rechtwinklig und durch ein Rhombenoktaeder vierflächig zugespitzt sind. Aus meinen Messungen folgt  $a:b:c = 0.983:1:0.821$ . Sie verlieren ihren Wassergehalt bei  $120^{\circ}$  und enthalten:

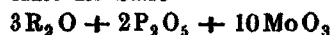
Molybdänsäure	56.40
Phosphorsäure	11.33
Kali . . . . .	17.97
Wasser . . . . .	14.30
	<hr/>
	100.

Das Salz ist folglich



Es ist ohne Zweifel schon von Zenker erhalten worden, jedoch hat er bei gleichem Kali- und Wassergehalt nur 7.24 pCt. Phosphorsäure gefunden.

Auch Debray führt die Salze



auf, ohne sie jedoch zu charakterisiren.

Dass es von Säuren, unter Bildung des gelben Salzes zersetzt wird, bedarf kaum der Erwähnung; durch besondere Versuche fand ich,

	im Niederschlag	:	im Filtrat
MoO <sub>3</sub>	1	:	1.6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	:	11.3
K <sub>2</sub> O	1	:	8.1

Es scheint also, als wenn 5 Mol. des Salzes 1 Mol. des gelben liefern.

#### 443. C. Rammelsberg: Ueber die Bestimmung des Kupferoxyduls im Kupfer.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei der Analyse von Garkupfer, sei es im Heerd oder im Flammofen (Raffinat) dargestellt, ist es von Wichtigkeit, einen Gehalt an Kupferoxydul zu bestimmen. Karsten<sup>1)</sup> hatte vorgeschrieben, das Kupfer mit einer Lösung von salpetersaurem Silber zu behandeln, welche das Oxydul unverändert lasse, so dass es in dem Gemenge mit Silber leicht zu bestimmen sei.

Schon vor langer Zeit hatte ich mich überzeugt, dass Karsten's Angabe ganz unrichtig sei, dass Kupferoxydul auf die Silberlösung kräftig einwirke, und ich hatte vorgeschlagen, den Gehalt an Kupferoxydul durch Glühen des Kupfers in Wasserstoffgas zu bestimmen<sup>2)</sup>.

Neuerlich hat Hampe in einer Abhandlung über die Analyse des Kupfers diese Reduction ebenfalls empfohlen. Da sie aber die gesammte Sauerstoffmenge angiebt, von welcher ein Theil auf Rechnung anderer Oxyde (z. B. Nickeloxyd) kommen könne, so schreibt er vor, eine neue Probe mit Silberauflösung zu behandeln, um aus dem Kupfergehalt des reducirten Silbers das Oxydul zu berechnen.

Nun hat H. Rose vor zwanzig Jahren<sup>3)</sup> gefunden, dass bei der Einwirkung von salpetersaurem Silber auf Kupferoxydul sich neben Silber ein basisches Kupferniträt fällt. Allein er hat weder die Zusammensetzung dieses Salzes noch das Verhältniss des in Form von normalem Niträt aufgelösten Kupfers zu dem im Rückstand befindlichen festgestellt. Es ist klar, dass man ohne Kenntniss dieses Verhältnisses nichts über die Menge des Kupferoxyduls wissen kann. Deshalb habe ich diesen Punkt durch einige Versuche aufzuklären gesucht.

Eine gewogene Menge Kupferoxydul wurde mit einem Ueberschuss von salpetersaurer Silberlösung digerirt. In dem blauen Filtrat fanden sich, nach Entfernung des Silbers 28.8 pCt. des angewandten Kupfers. Von der Fällung wurde ein Theil geglüht; er hinterliess

<sup>1)</sup> System der Metallurgie 5, 267.

<sup>2)</sup> S. meinen Leitfaden f. d. quant. Analyse. 2. Aufl., S. 233.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. 101, 513.



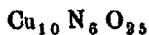
36.5 pCt., bestehend aus Silber und Kupferoxyd. Der Silbergehalt fand sich = 52.13, mithin waren 27.44 Kupfer vorhanden, welche 6.92 Sauerstoff bedürfen.

Durch Behandeln einer anderen Portion mit Barytwasser liessen sich 14.22 pCt.  $N_2O_5$  nachweisen.

Mithin enthielt das Ganze:

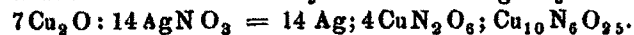
Silber . . . . .	52.13		Sauerstoff.
Kupferoxyd . . . . .	34.37 = 70.73		14.3
Salpetersäure-Anhydrid	14.22 = 29.26		21.7
	<u>100.72</u>	<u>100.</u>	

Das basische Kupfernitrat ist hiernach



welches = 71.0 Kupferoxyd sein muss.

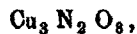
Da sich nun die Kupfermengen im normalen und im basischen Kupfernitrat = 28.8 : 71.2 = 2 : 5 verhalten, so scheint die Reaction ganz einfach zwischen 1 Mol.  $Cu_2O$  und 2 Mol.  $AgNO_3$  zu erfolgen:



Somit kommen für 5 Theil Kupfer in der Fällung 7 Th. Kupfer als Oxydul in Rechnung.

In jener sollten 5 Cu : 7 Ag enthalten sein. Die oben mitgetheilten Zahlen geben weniger Silber; da 27.45 Cu : 52.13 Ag = 9 : 10 At. ist.

Wäre das basische Nitrat



= 67.8 CuO, so würde die Reaction zwischen  $2Cu_2O$  und  $4AgNO_3$  erfolgen und es wären dann für 3 Th. Kupfer in der Fällung 4 Th. als Oxydul zu berechnen.

Da es nicht unwahrscheinlich ist, dass je nach Umständen sich verschiedene basische Kupfernitrate bilden können, so wird diese Methode, den Gehalt an Oxydul im Kupfer zu bestimmen, keinesfalls genau sein.

#### 444. H. Wichelhaus: Ueber die Formel des Chinhydrons.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die von mir vor einiger Zeit aufgestellte Formel des Chinhydrons  $C_{18}H_{14}O_6$  ist vor Kurzem von Hrn. Liebermann als unhaltbar bezeichnet worden.<sup>1)</sup> Derselbe geht davon aus, dass nach meiner Auffassung das Chinhydron aus 2 Mol. Chinon und 1 Mol. Hydrochinon gebildet werde, und leitet aus seinen Versuchen ab, dass das einfache Molekular-Verhältniss am günstigsten für die Chinhydron-Bildung sei.

Gegen die erstere Annahme muss ich mich verwahren; meine Bildungs-Gleichung für das Phenochinon, sowie die analog angenom-

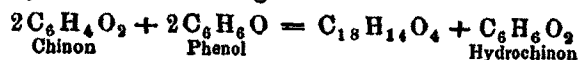
<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1614.

mene Bildungsweise und Constitution des Chinhydrons zeigen deutlich, dass ich mir diese Körper aus je 1 Mol. Chinon und je 2 Mol. der Hydroxyl-Verbindungen — Phenol, Hydrochinon, Pyrogallussäure etc. — zusammengesetzt denke.<sup>1)</sup>

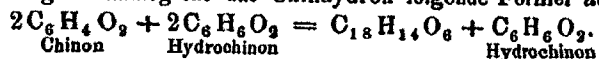
In diesem Punkte also wird mir von Hrn. Liebermann das Umgekehrte dessen untergeschoben, was ich damals schrieb und noch heute für richtig halte.

Ferner lässt sich im Voraus ableiten, dass für die Darstellung des Chinhydrons in dem von mir angenommenen Sinne das einfache Molekular-Verhältniss das beste ist, weil nämlich bei der Einwirkung von Chinon auf Hydrochinon unter diesen Umständen das Chinhydron erstens als Hauptprodukt und dann noch einmal in ziemlich glatt abschliessender Weise als Nebenprodukt auftreten muss.

Um dies klarer zu machen, erinnere ich an eine zweite, damals aufgestellte, Bildungs-Gleichung des Phenochinons, in welcher auch die Nebenprodukte berücksichtigt sind:



und stelle ganz analog für das Chinhydron folgende Formel auf:



Dabei ist nun, wie ich schon früher ausdrücklich hervorhob, das Hydrochinon neben dem Phenochinon bez. Chinhydron nur als der einfachste Ausdruck für die Reductionsprodukte, welche entstehen, in die Gleichungen eingesetzt.

Reductionsprodukte müssen nämlich entstehen, weil durch Einwirkung des Chinons auf die Hydroxyl-Verbindungen Wasserstoff frei wird und dieser alsbald auf das noch vorhandene Chinon einwirkt.

Dass aber der thatsächliche Vorgang nicht blos zu dem für die Formel einfachsten Reductions-Produkte führt, sondern dass dabei weiter Chinhydron entsteht, wurde ebenfalls früher schon gezeigt (l. c. S. 846).

Dieses Nebenprodukt nun ist bei allen anderen entsprechenden Vorgängen als solches erkennbar, gerade bei der Chinhydron-Bildung aber vermehrt dasselbe nur das Hauptprodukt.

Fragt man weiter, in welchem Mengen-Verhältniss, so ergibt sich Folgendes. Bei Bildung von 1 Mol. Chinhydron aus einem Gemenge von 2 Mol. Chinon und 2 Mol. Hydrochinon resultirt zugleich 1 Mol. Wasserstoff und bleibt 1 Mol. Chinon. Das erstere genügt, um das letztere in Hydrochinon zu verwandeln. Da aber dieser Process allmählich fortschreitet und mit dem Entstehen von Hydrochinon wieder von Neuem die Chinhydron-Bildung unter Benutzung von noch nicht

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 249, Gleichung II und 849, Formeln 1, 2, 3.

reducirtem Chinon stattfinden muss, so kann man schliessen, dass nach Reduction von  $\frac{1}{3}$  des Chinons zu Hydrochinon auch das letzte Drittel des Chinons verschwunden sein und das Ganze sich in Chinhydron verwandelt haben wird.

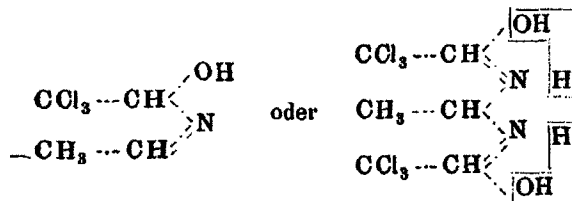
Nach dieser Annahme, welche für mich nichts Unwahrscheinliches hat, geht bei Anwendung von Chinon und Hydrochinon im einfachen Molekular-Verhältniss die ganze Masse (abgesehen von einer Spur Wasserstoff) in Chinhydron über und ist also in der That dieses Verhältniss das zweckmässigste.

Demnach kann ich die Versuchs-Resultate, welche Hr. Liebermann mitgetheilt hat, nur als einen willkommenen Beleg für die Richtigkeit meiner Auffassung ansehen.

#### 445. Robert Schiff und G. Tassinari: Zur Kenntniss ammoniakalischer Chlorderivate.

(Eingegangen am 12. Sept.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Vor einigen Monaten zeigte der Eine von uns <sup>1)</sup>, dass das Acetyl-derivat des Chloralammiaks identisch sei mit dem von Jacobsen <sup>2)</sup> dargestellten Additionsprodukt von Chloral und Acetamid, und gab zugleich eine einfache und sichere Methode an, um das Chloralammiak in jeder beliebigen Quantität zu beschaffen. Da uns nun jenes Verfahren erlaubte, auch die Ammiakderivate der dem Chloral homologen halogenirten Aldehyde darzustellen, so suchten wir zu ergründen: 1) Ob es eine für die Chlorale und Bromale allgemeine Eigenschaft sei, sich mit den Amiden fetter und aromatischer Säuren direkt zu verbinden. 2) Ob diese Additionsprodukte stets identisch seien mit den Körpern, welche man erhält durch Einführung des betreffenden Säureradicals in die Amidgruppe des entsprechenden Chloralammiaks. 3) In welcher Weise die Aldehyde auf die Chloralammiake einwirkten. Es war nämlich a priori nicht unwahrscheinlich, dass die Aldehyde auf die  $NH_2$ -Gruppe der Chloralammiake unter Wasserabspaltung einwirken würden, wobei Verbindungen von etwa folgender Constitution hätten entstehen können.



<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 165.

<sup>2)</sup> Annalen 157, 245.

Leider verlief jedoch die Reaction in nicht so einfacher Weise, so dass wir ein Produkt erzielten, über dessen nähere Constitution wir nicht im Stande sind, Genaueres anzugeben.

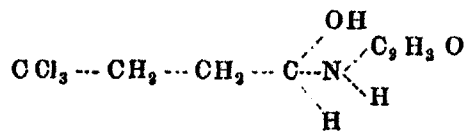
#### Darstellung des Butylchloralammoniaks.

Ein gut abgekühltes Gemisch von 1 Theil Butylchloral und  $1\frac{1}{2}$  Theilen trockenem Chloroform wurde mit trockenem Ammoniakgase gesättigt und das halbflüssige Produkt in eine Schale gegossen. Nachdem das Chloroform verdampft war, wurde das Gefäss in das Vacuum der Luftpumpe gebracht, woselbst sich sein Inhalt bald in eine feste, weisse Masse von Butylchloralammoniak verwandelte. Dieses Produkt besitzt Eigenschaften, welche denen des einfachen Chloralammoniaks sehr ähneln. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Es schmilzt bei  $62^{\circ}$  und erstarrt bei niedrigerer Temperatur sogleich wieder. Wird es mit warmem Wasser übergossen, so erhält dieses alkalische Reaction, da sich alsdann das Produkt theilweise in Ammoniak und Butylchloral spaltet.

Kühlt man bei der Darstellung nicht sehr sorgfältig mit Eis und Kochsalz ab, so bildet sich bisweilen neben dem Hauptprodukte der Reaction eine nicht unbedeutende Menge eines farblosen Syrups, welcher durch die zersetzende Einwirkung des Ammoniaks auf das Butylchloral gebildet wird. Ueber die Natur desselben soll später Näheres mitgetheilt werden.

#### Essigsäureanhydrid und Butylchloralammoniak.

Butylchloralammoniak wird von Acetanhydrid leicht zu einer klaren Flüssigkeit gelöst, welche beim Erkalten zu einem Brei von kleinen, weissen Krystallen erstarrt. Dieselben werden jedoch sogleich viel reiner erhalten, wenn man die essigsäure Lösung noch heiss in ein 3—4 faches Volum kalten Wassers giesst. Zur weiteren Reinigung löst man in Alkohol und fällt mit Wasser, wodurch man kleine, schneeweisse, perlmutterartig glänzende Tafeln erhält, welche bei  $157-158^{\circ}$  ohne Zersetzung schmelzen. Der Körper ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, kaum löslich in Aether. Die Analyse ergab Resultate, die zur Formel eines Acetylbutylchloralammoniaks führen.



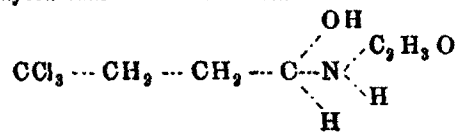
	Berechnet.	Gefunden.
C	30.70 pCt.	30.89 pCt.
H	4.35 -	4.43 -
Cl	45.41 -	44.88 -

Anmerkung. Wir müssen bemerken, dass es uns bei den hier beschriebenen Körpern niemals gelang bei den Chlorbestimmungen nach Carius ein günstiges Resultat zu erzielen. Stets erhielten wir 4—5 pCt. Chlor zu wenig, was wohl in der Bildung flüchtiger Chlorverbindungen, welche sich der weiteren Einwirkung der Salpetersäure entziehen, seinen Grund haben mag. Die hier mitgetheilten Chlorbestimmungen sind durch Verbrennen der Substanz mit Kalk ausgeführt.

#### Acetamid und Butylchloral.

Erhitzt man ein Gemisch von 1 Molekül Acetamid und 1 Molekül Butylchloral, so tritt sogleich unter starker Wärmeentwicklung eine heftige Reaction ein. Die beim Erkalten fest gewordene Masse wurde zur Entfernung der überschüssigen Produkte wiederholt mit kaltem Wasser zu einem Brei zerrieben, hierauf in Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz gefällt. Es bilden sich auf diese Weise kleine, glänzende, den soeben beschriebenen durchaus ähnliche Krystalle. Dieselben schmelzen bei 158°, sind fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, kaum in Aether:

Die Analysen führten zu der Formel:



	Berechnet.	Gefunden.
C	30.70 pCt.	30.91
H	4.35 -	4.23
Cl	45.41 -	44.93.

Hieraus geht mit Sicherheit hervor, dass die beiden auf verschiedenen Wegen, nämlich durch Einwirkung von Acetanhydrid auf Butylchloralammoniak und durch Addition von Acetamid an Butylchloral, gewonnenen Verbindungen identisch sind.

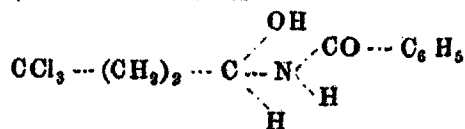
#### Benzamid und Butylchloral.

Das hier angewandte Benzamid wurde nach Gerhardt's Vorgang durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf kohlen-saures Ammoniak dargestellt. Das gereinigte Produkt zeigte den Schmelzpunkt 128 Grad <sup>1)</sup>.

Bringt man molekulare Mengen von Benzamid und Butylchloral zusammen und erwärmt ein wenig, so findet heftige Reaction statt.

<sup>1)</sup> Es sei bemerkt, dass bei den verschiedenen Schriftstellern grosse Verschiedenheit betrefte des Schmelzpunkts des Benzamids herrscht. Die Angaben schwanken zwischen 118 und 127 Grad.

Das aus Alkohol umkrystallisirte Produkt derselben gab bei der Analyse Resultate, welche zu der Formel



stimmen.

	Berechnet.	Gefunden.	
C	44.57	44.83	44.79
H	4.05	4.50	4.51
Cl	37.43	36.92	—

Das Benzoylbutylchloralammoniak ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Schmpkt. 132 — 133°.

Der dieser Verbindung parallele, und mit ihr identische Körper aus Butylchloralammoniak und Chlorbenzoyl konnte verschiedener Umstände wegen nicht in analysirbarem Zustande erhalten werden, denn bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Butylchloralammoniak scheint die sich entwickelnde Salzsäure zersetzend auf die entstehende Verbindung zu wirken, so dass die erzielten Produkte stets Eigenschaften zeigten, welche an ihrer Reinheit und Homogenität stark zweifeln liessen. Benzoësäureanhydrid konnten wir, da es fest ist, nicht anwenden, denn wir hätten alsdann das Butylchloralammoniak zusammen mit dem Amid in irgend welchem Lösungsmittel erhitzen müssen, was jedoch die erstere der beiden Substanzen nicht verträgt.

#### Darstellung des Bromalammoniaks.

Es war vorauszusehen, dass das Bromal, ebenso wie die Chlorale, sich mit Ammoniak verbinden werden, was auch in der That der Fall ist.

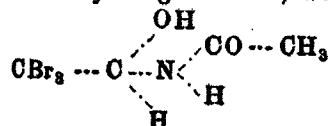
Unterwirft man Bromal der schon für das Chloral und Butylchloralammoniak beschriebenen Behandlung, so erhält man eine weisse, krystallinische Substanz, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform ist. Aber wenn auch die chemischen Eigenschaften dieses Körpers, denen der Chloralammoniak sehr nahe kommen, so besteht dennoch in ihrem physikalischen Verhalten eine grosse Verschiedenheit. Es genügt nämlich diesen Körper der Handwärme auszusetzen, um ihn in eine gelbliche Flüssigkeit zu verwandeln, welche nur sehr langsam, oft gar nicht mehr erstarrt.

#### Acetamid und Bromal.

Der Versuch hat gezeigt, dass das Bromal, ebenso wie die Chlorale, fähig ist, sich mit den Amiden zu vereinigen.

Erhitzt man zusammen molekulare Mengen von Acetamid und Bromal, so verbinden sich die beiden Körper sogleich und man erhält beim Erkalten eine weisse Krystallmasse, welche durch Umkrystalli-

siren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurde. Man erhält so glänzende, in Alkohol und Aether leicht lösliche Krystalle, welche bei 160° schmelzen. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel



übereinstimmen.

	Berechnet.	Gefunden.
C	14.07	14.09
H	2.05	1.75
Br	70.38	69.50.

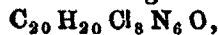
#### Einwirkung der Aldehyde auf Chloralammoniak.

Um die oben erwähnten Verbindungen zu erzielen, liessen wir verschiedene Aldehyde der Fettreihe in alkoholischer Lösung auf Chloralammoniak einwirken. Man erhält so syrupöse Flüssigkeiten, welche der Analyse nicht zugänglich sind. Wir versuchten nun die Platinsalze der gebildeten Basen darzustellen, jedoch ohne besseren Erfolg; denn während sich Platinsalmiak abschied, war stets starker Aldehydgeruch bemerkbar, so dass wir annehmen müssen, dass die säurehaltige Platinlösung zersetzend auf die schon vorhandenen Verbindungen einwirke, wovon wir uns direkt überzeugt, indem wir die Mutterlauge des abgeschiedenen Platindoppelsalz mit alkoholischer Kalilauge und Anilin versetzten, wobei starker Carbylamingeruch auftrat. Der Chloralrest war also nicht mit in den Niederschlag übergegangen, wovon uns übrigens die Platinbestimmung rasch überzeugte.

Wendet man anstatt der Aldehyde der Fettreihe, Benzaldehyd an, so ist das Resultat ein günstigeres. Man erhält hiermit eine weisse, wohlkrystallisirte, bei 121 Grad schmelzende Substanz, welche bei der Analyse folgende Zahlen gab:

C	36.95	—
H	3.18	—
N	12.60	12.55
Cl	43.86	43.71.

Diese Zahlen stimmen zwar ziemlich genau auf die Formel



jedoch scheint uns dieselbe so wenig wahrscheinlich, dass es uns rathsamer erscheint, erst noch diese und ähnliche Verbindungen besser zu studiren ehe wir uns erlauben eine Ansicht über ihre Natur zu äussern.

Es sei noch erwähnt, dass auch Furfurol mit Chloralammoniak eine krystallisirende Verbindung giebt.

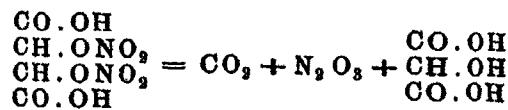
Rom, Istituto chimico, Anfang October 1877.

## 446. E. Demole: Notiz über die Tartronsäure.

(Eingegangen am 15. September; verl. in d. Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Die Reaction Dessaigne's<sup>1)</sup>, nach welcher sich eine kalte wässrige Lösung von Dinitroweinsäure in Tartronsäure umwandelt, bietet einige Unklarheiten. Wenn man eine Lösung von Dinitroweinsäure, die bei einer Temperatur von 5—10° keine Gasentwicklung mehr giebt, bei 40—50° abdampft, so tritt ein lebhaftes Aufbrausen ein und man erhält nur Oxalsäure; wird aber die nämliche Lösung bei 30° abgedampft, so findet beinahe keine Gasentwicklung statt und man erhält grosse, prismatische Krystalle von Tartronsäure, die gewöhnlich noch mit etwas Oxalsäure verunreinigt sind. Man könnte glauben, dass die wässrige Dinitroweinsäure bei niederer Temperatur einen intermediären Körper mit 4C z. B. Mononitroweinsäure bilde, welcher sich dann je nach der Temperatur bei 50° in Oxalsäure und bei 30° in Tartronsäure verwandelt.

Die wässrige Dinitroweinsäure wurde, nachdem dieselbe bei niederer Temperatur bis zum Aufhören der Gasentwicklung überlassen war, 5—6 Mal mit Aether behandelt und dann mit überschüssigem Bleiacetat versetzt. Der so erhaltene weisse krystallinische Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Analysen dieses Niederschlages haben Zahlen ergeben, die mit denen des Bleitartronsäures übereinstimmen. Die obige Aetherlösung wurde langsam abgedunstet und hinterliess nicht zersetzte Dinitroweinsäure neben etwas Oxalsäure. Die Dinitroweinsäure zersetzt sich somit bei niederer Temperatur fast vollständig in Tartronsäure ohne vorherige Bildung eines intermediären Körpers. Dessaigne giebt an, dass neben der Tartronsäure sich die zwei Gase CO<sub>2</sub> und NO bilden. Es scheint mir indessen rationeller anzunehmen, dass das letztere Gas nicht das primitive Produkt sei, sondern eher N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welches nach der folgenden Gleichung entstehen würde:



N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> setzt sich mit Wasser in NO und NO<sub>2</sub>H um.

Wenn sich N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wirklich bildet, so wird man eine ziemlich grosse Menge Salpetersäure finden. In der That erhält man jedes Mal die Tartronsäure mit einer salpetersäurehaltigen Lösung. Ein directer Versuch hat mir gezeigt, dass diese beiden Säuren beim Erhitzen auf 50° sich gegenseitig zerstören und hauptsächlich Oxalsäure liefern.

<sup>1)</sup> Annal. der Chem. und Pharm. LXXXII, 362.



Es ist nun nicht mehr schwer zu begreifen, warum die Tartronsäurelösung, die sich in der Kälte gebildet, bei 50° Oxalsäure giebt, da die Salpetersäure bei 50° auf die Tartronsäure reagirt, während dieses bei 30° kaum stattfindet.

#### Neue Methode zur schnellen Darstellung der Tartronsäure.

Die vorhergehenden Betrachtungen müssen, wenn dieselben exact sind, zu folgenden Schlüssen führen: Die Darstellung der Tartronsäure mittelst einer wässerigen Lösung von Dinitroweinsäure kann wegen der sich bildenden Salpetersäure nicht bei höherer Temperatur ausgeführt werden. Es ist wahrscheinlich, dass man, wenn diese in dem Maasse wie sie entsteht eliminirt werden könnte, die Dinitroweinsäurelösung auf 100° erhitzen kann, ohne Gefahr zu laufen, eine oxydirende Wirkung zu haben und so in einigen Minuten statt nach einigen Tagen Tartronsäure erhalten.

Zu diesem Zwecke habe ich den Alkohol, der durch Salpetersäure sehr leicht angegriffen und mit dieser eine flüchtige Verbindung liefert, gewählt. Nach Dessaigne's Angabe hat der absolute Alkohol selbst in der Wärme keine Wirkung auf Dinitroweinsäure. Durch meine Versuche habe ich gefunden, dass sich sehr verdünnter Alkohol ganz anders damit verhalte. Alkohol vom spec. Gew. 0.925 zersetzt in der Siedehitze die Dinitroweinsäure und verwandelt dieselbe in Tartronsäure.

Man verfährt dabei folgendermassen: Man erhitzt in einer auf dem Wasserbade befindlichen Porzellanschale 60 Cc. Alkohol (spec. Gew. 0.925), und fügt nach und nach 20 Gr. Dinitroweinsäure<sup>1)</sup> hinzu. Sobald die Gasentwicklung beinahe vollständig aufgehört und die Krystallisation zu beginnen anfängt, was nach ungefähr  $\frac{1}{4}$  Stunde eintritt, lässt man erkalten und trocknet nachher die Krystalle zwischen Filtrirpapier. Die Krystallmasse wird nachher in Wasser gelöst und die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Biaweilen ist die Säure noch mit Spuren Oxalsäure verunreinigt, von welcher letzterer man sie durch ein- oder zweimalige Behandlung mit Aether vollständig befreit; nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser erhält man sie nunmehr rein.

Die Analysen dieser Säure haben der Formel entsprechend Zahlen ergeben. Die Eigenschaften sind die nämlichen, die uns Dessaigne kennen gelehrt hat mit Ausnahme des Schmelzpunktes. In einer

<sup>1)</sup> Die Dinitroweinsäure muss, wie Dessaigne angiebt, bei 0° aus Wasser umkrystallisirt werden; ausserdem muss sie noch aus Aether umkrystallisirt werden, denn es kommt häufig vor, dass sie sich theilweise in Weinsäure, welche in Aether unlöslich ist, zersetzt hat.

ersten Abhandlung giebt er dafür die Temperatur von  $175^{\circ}$  an, in einer zweiten  $165^{\circ}$ , nach Grimaux liegt derselbe bei  $145^{\circ}$ . Die von mir untersuchte Säure schmilzt zwischen  $150-151^{\circ}$ .

Vevey, 12. September 1877.

447. E. Demole: Aetherbildung mittelst Chlorwasserstoff bei niedrigerer Temperatur.

Hrn. Friedel<sup>1)</sup> ist es gelungen, Acetylchlorid und Benzoylchlorid darzustellen, indem er die betreffenden Säuren mit Phosphorsäureanhydrid versetzte, das Gemisch mit trockenem Chlorwasserstoffgas übersättigte und zwar das erstere bei einer Temperatur von  $80^{\circ}$ , das andere bei  $200^{\circ}$ . Aus diesen Versuchen hat er den Schluss gezogen, dass der Chlorwasserstoff bei der Einwirkung auf ein Gemisch einer organischen Säure mit einem Alkohol die Säure zuerst in die Chlorverbindung umwandelte und diese durch den Alkohol in Aether umgesetzt wird.

Es hat mir geschienen, dass die Versuche Friedel's noch mehr Gewicht hätten, wenn dieselben bei niedrigerer Temperatur ausgeführt worden wären. Wir sind keineswegs weder bei  $80^{\circ}$  noch bei  $200^{\circ}$  versichert, dass die Essigsäure und Benzoesäure mit überschüssigem Phosphorsäureanhydrid versetzt und mit Chlorwasserstoff behandelt, nicht durch Wasserentziehung erzeugt, durch Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids auf die Gruppen  $\text{CO.OH.HCl}$ , in die betreffenden Chlorverbindungen übergeführt werden. Bei den Versuchen Friedel's ist das Phosphorsäureanhydrid zur Wegnahme von Wasser, sobald dieses gebildet ist, bestimmt, aber nicht, um seine Entstehung hervorzurufen.

Ich habe es für gerathen gefunden, die Versuche, wenigstens was die Essigsäure betrifft, bei niedrigerer Temperatur zu wiederholen, um soviel als möglich oben angedeutetes Hinderniss zu vermeiden.

Bei Ausführung der Versuche wurde die Temperatur von  $0^{\circ}$  als relativ niedrige gewählt. Die Aetherbildung mittelst gewöhnlichem Alkohol und Essigsäure unter Einwirkung von Chlorwasserstoff fand bei  $0^{\circ}$  vollkommen statt, ebenso mit Essigsäure und Amylalkohol. Nach Feststellung dieser Thatsache wurde während 2 Stunden (immer bei  $0^{\circ}$ ) trockener Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Phosphorsäureanhydrid und Eisessig geleitet.

Durch Destillation der Flüssigkeit wurde eine ziemliche Menge Acetylchlorid erhalten. Da es wahrscheinlich ist, dass das Phosphorsäureanhydrid bei  $0^{\circ}$  die Entstehung von Wasser zwischen der Essigsäure

<sup>1)</sup> Comptes rendus LXVIII, 1557.

und dem Chlorwasserstoff hervorrufft, so kann man sagen, dass bei dieser Temperatur bei der Aetherbildung mittelst Chlorwasserstoff sich zuerst Acetylchlorid bildet, das dann mit dem Alkohol den betreffenden Aether giebt.

Vevey, 12. September 1877.

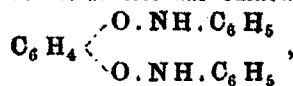
#### 448. G. Schultz: Ueber Chinonamine.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

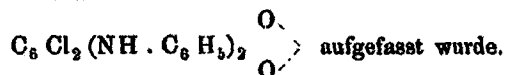
(Eingegangen am 18. September; vorgelesen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Untersuchungen über die Einwirkung von Ammoniak auf Phenanthrenchinon, welche ich vor einiger Zeit mit meinem Freunde Anschuetz unternommen, haben meine Aufmerksamkeit auf eine Körperklasse gelenkt, die bei allem Interesse, das sie bietet, noch verhältnissmässig wenig bearbeitet ist. Es sind diejenigen Substanzen, welche durch Behandlung von Ammoniak und Aminen auf Chinon entstehen, und welche ich vorläufig als Chinonamine bezeichnen möchte. Wenngleich die Untersuchung über die speciell aus Phenanthrenchinon entstehenden Verbindungen noch nicht zum gewünschten Abschluss gelangt ist, so glaube ich doch behaupten zu können, dass die von Gräbe und uns erhaltenen Körper nicht zu den Chinonaminen gehören, sondern wohl mehr in den von Laurent und Zinin aus Benzil erhaltenen Produkten ihre Analoga finden. Hingegen wären dazu das Chinonamid Woskresensky's, das Chinonanilid von A. W. Hofmann, das Bibromchinonamid, die Bibromanilaminsäure und das Bibromphenylamid von Stenhouse zu rechnen, ferner das Bichlorchinonamid, die Bichlorchinonaminsäure von Laurent und Erdmann und das Bichlorchinonanilid von Hesse und A. W. Hofmann. Aus dem Toluchinon, Phloron und Oxyisoxylochinon und Naphtochinon sind keine derartigen Verbindungen dargestellt worden. Endlich erhielt E. Carstanjen aus Dibromthymochinon mit Anilin ein Dianilidothymochinon.

Alle diese Verbindungen sind dadurch charakterisirt, dass sie sich leicht und schon in der Kälte bei der Einwirkung von Ammoniak (oder Anilin) in wässriger resp. alkoholischer Lösung auf die betreffenden Chinone bilden. Ueber ihre Constitution ist noch wenig bekannt. Wichelhaus betrachtete das Chinonanilid als



während andererseits das Dichlorchinonanilid als



Es scheint nun neben der Beantwortung der Frage nach der Constitution der Chinonamine interessant zu untersuchen, in wie weit sich die Chinone bei der Einwirkung von Ammoniak u. s. w. von den Ketonen verschieden verhalten. Wenn gleich schon von diesen Gesichtspunkten aus eine genaue Bearbeitung der in Rede stehenden Körper sich als geboten zeigte, so schien mir dieselbe noch nach anderer Seite hin einiges Interesse zu versprechen. Die Chinonamine sind sämmtlich gefärbte Körper und gelingt es, wie ich später ausführlicher mittheilen werde, aus denselben Farbstoffe darzustellen. Es ist sogar verlockend das Anilinschwarz nach seinen Bildungsweisen, bei denen zweifellos Chinon resp. Chloranil auftritt mit Chinonaniliden (oder dessen Chlorprodukten) zu identificiren, jedoch ist hierbei zu berücksichtigen, dass die Chinone auf Anilin nur wirken, wenn dasselbe sich in freiem Zustande befindet.

Ferner war es angezeigt festzustellen, ob die Einwirkung der Chinone nur auf Monamine beschränkt ist, oder ob die Reaction auch einerseits auf Diamine u. s. w., andererseits auf Imide u. s. w., sowie auf Amide ausgedehnt werden könne.

Ich habe nun mit Hrn. G. Neuhöffer das Studium der Chinonamine unternommen und dieses mit den gechlorten Chinonen, als dem am leichtesten zugänglichen Material, begonnen. Von unsern bisherigen Resultaten theile ich heute schon einige mit, um meinem Collegen und mir den weiteren Ausbau vorbehalten zu können.

#### 449. G. Neuhöffer und G. Schultz: Ueber die Einwirkung von Aminen auf gechlorte Chinone.

(Mitgetheilt aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 18. September; vorgez. in der Sitzung von Hrn. G. Schultz.)

Bekanntlich wird Phenol durch chloresures Kalium und Salzsäure in Chloranil, d. h. in ein Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon (Gräbe) verwandelt. Gleichzeitig bilden sich hierbei als Zwischenprodukt Trichlorphenol (A. W. Hofmann) und ein rothes Oel (Stenhouse) von unbekannter Zusammensetzung, vielleicht ein gechlortes Phenochinon. Das Trichlorphenol liefert mit Salpetersäure nach Faust ein bei 120° schmelzendes Dichlorchinon.

Um reichliche Mengen von Trichlorphenol und Trichlorchinon zu erhalten, haben wir weniger chlorsanres Kalium angewendet, als man zur Chloranilbereitung verbrauchen müsste, und so das gewünschte Resultat erzielt. Zu diesem Behufe wurden je 200 Gr. Phenol mit 800 Gr.  $KClO_3$  in grossen Steinguttöpfen mit 9 Liter Wasser übergossen und 5 Liter rohe Salzsäure hinzugefügt. Das Gemisch, in einem Hofraume sich selbst überlassen, begann sich nach

einiger Zeit von selbst zu erwärmen, wurde braun und stieß erstickende Dämpfe aus. Nach einigen Tagen war die Reaction beendigt, und konnte die oben abgeschiedene Kruste gelber, mit einem rothen Oel durchtränkter Krystalle leicht durch Leinwand von der sauren Salzlösung getrennt werden. Der mit Wasser gut ausgewaschene Rückstand wurde nun mit kaltem Alkohol digerirt und so das darin unlösliche Chloranil von dem löslichen Trichlorphenol und rothen Oel getrennt. Die beiden letzteren Körper wurden nach dem Verjagen des Alkohols mit überhitztem Wasserdampf destillirt und auf diese Weise das Trichlorphenol übergetrieben. Für die Scheidung des Chloranils bedienten wir uns der bekannten von Gräbe empfohlenen Methode. Auch durch Behandeln mit Eisessig konnten wir bequem das leicht lösliche Trichlorhydrochinon (Schmpkt. 133°) von dem schwer löslichen Tetrachlorhydrochinon trennen. —

Das Trichlorchinon, durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, hatte die richtige Zusammensetzung (0,2009 Gr. Substanz gaben 0,415 Ag Cl; Berechn. 50,35 pCt. Cl; Gef. 50,57 pCt. Cl) und alle Eigenschaften des von Gräbe beschriebenen Körpers. Der Schmelzpunkt der Acetylverbindung wurde bei 151° gefunden.

Es lieferte in Alkohol gelöst mit Anilin, Toluidin (1,2 und 1,4), Bromanilin (1,4), Nitranilin (1,3), Benzidin, Diphenylin, Nitroamidodiphenyl (1,4 — 1,4) und Naphtylamin Niederschläge, die sich in meist dunkelbraunen, metallisch glänzenden Blättchen abschieden. Charakteristisch ist die Empfindlichkeit dieser Reactionen. Die erhaltenen Verbindungen lösen sich in conc. Schwefelsäure mit schön blauer Farbe. Auch mit Hydroxylamin, Sulphydantoin, Morphin, Nicotin, Cinchonin und Chinin konnte eine Reaction durch Farbveränderung der Lösungen wahrgenommen werden. Harnstoff und Guanidin hatten keine Wirkung.

Von den erhaltenen Verbindungen haben wir bis jetzt nur die aus Trichlorchinon und Anilin entstehende näher untersuchen können. Dieselbe scheidet sich in dunkelbraunen, metallisch glänzenden Blättchen ab, wenn eine alkoholische Lösung gleicher Theile Trichlorchinon und Anilin zusammengebracht und die Reaction durch Erwärmen unterstützt wird. Aus je 10 Gr. der angewandten Substanzen wurden 9 Gr. der neuen Verbindung erhalten. Letztere enthielt Chlor und Stickstoff und gab bei der Analyse Zahlen, welchen die Formel  $C_{13}H_{13}N_2ClO_2$  entspricht. Sie wäre demnach Dianilidomonochlorchinon. Als Nebenprodukt bildeten sich salzsaures Anilin und Trichlorhydrochinon, welche Körper leicht in den alkoholischen Mutterlaugen nachgewiesen werden konnten.

450. C. Wurster: Zur Kenntniss der Leimung des Papiers.  
(Eingegangen am 30. September; verl. in d. Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Die reine Pflanzenfaser besitzt in hohem Maasse capillare Eigenschaften, der dünne Filz von gereinigter, entfaserter Cellulose, wie wir ihn als Papier durch Verfilzung der reinen Fasern erhalten, saugt deshalb mit Begierde Wasser auf.

Mit dieser Eigenschaft des Fliessens begabtes Papier findet nur eine beschränkte Anwendung, als Filtrir-, Löschpapier, zu einigen Drucksorten u. s. w.; für die meisten Verwendungen muss das Papier von Tinte und Wasser nicht benetzt werden und gegen diese Flüssigkeiten ziemlich undurchdringlich sein.

Das Papier wurde früher ausschliesslich dadurch gegen das Fliessen und Eindringen der Tinte geschützt, dass der trockene Bogen in eine Leimlösung getaucht und äusserst vorsichtig und langsam getrocknet wurde. Sollte die Operation mit einer so geringen Menge Leimes gelingen, dass das Papier in seinem Aussehen nicht benachtheiligt werde, so musste auf das Trocknen die äusserste Sorgfalt verwandt werden.

Mit der Steigerung des Papierverbrauchs und der Einführung der Papiermaschine an Stelle des Handverfahrens wurde diese, sowohl kostspielige, als zeitraubende Methode, in Folge der Bemühungen verschiedener Techniker, hauptsächlich der Gebrüder Illig in Erbach durch ein billigeres und schneller zum Ziele führendes Verfahren ersetzt.

Das neue Verfahren besteht darin, dass eine Lösung von Harzseife in dem Ganzstoff-Holländer mit Alaun im Ueberschuss zersetzt wird. Das so erhaltene einmal getrocknete Papier besitzt, wenn die Operation richtig ausgeführt wird, ähnliche Eigenschaften, wie das mit Leim behandelte, die Tinte überschreitet die von der Feder gezogenen Grenzen nicht. Dieses Verfahren wurde mit dem Namen der Harzleimung, Stoffleimung, Massenleimung oder vegetabilischen Leimung, die ältere Methode als animalische Leimung bezeichnet. Man nennt ein Papier leimfest oder gut geleimt, wenn die Tinte beim Schreiben nicht fliesst und beim Benetzen mit der Zunge der Speichel nicht durchschlägt.

Die Stoffleimung hat auf dem Continent die animalische Leimung beinahe völlig verdrängt, erst in neuerer Zeit sind in Amerika und England viele Fabriken zu dem älteren, der Papiermaschine angepassten, Verfahren zurückgekehrt; wohl hauptsächlich durch die Schwierigkeiten bewogen, die sich der Stoffleimung häufig in den Weg stellen. Die Erklärung des Vorganges bei der Stoffleimung schien eine sehr einfache, man nahm bisher ganz allgemein an, dass eine

doppelte Umsetzung zwischen dem harzsauren<sup>1)</sup> Natron der Harzseife und der schwefelsauren Thonerde des Alauns, unter Bildung von harzsaurer Thonerde und schwefelsauren Alkalis stattfände. Der harzsauren Thonerde wurden nun die Eigenschaften zugeschrieben das Papier leimfest zu machen.

So einfach wie diese Erklärung des Leimens, so einfach erschien auch die Ausführung der Operation, denn die Bedingungen, unter welchen diese doppelte Umsetzung stattfindet, sind ja leicht einzuhalten.

In der Praxis stösst die Stoffleimung aber auf ganz bedeutende Schwierigkeiten, vielen Papierfabrikanten gelingt es kaum, ihr Papier leimfest zu erhalten. Diese Schwierigkeiten in der Leimung lenkten seit lange die Aufmerksamkeit der Theoretiker auf dieses Feld, es scheinen jedoch die Früchte, die sie dort geerntet, keineswegs ihren Bemühungen entsprochen zu haben, denn es stehen, speciell was die Leimung anbetrifft, die Theoretiker in sehr schlechtem Rufe bei den Papiertechnikern.

Die Ursache des Misslingens so vieler Anstrengungen ist, wie wir aus Folgendem erschen werden, leicht aufzufinden. Bisher war die Aufmerksamkeit immer darauf gerichtet, möglichst die Verhältnisse zur Bildung der harzsauren Thonerde auf der Faser einzuhalten, ein Beginnen, welches kaum brauchbare Resultate geben konnte.

Bei einem längeren Aufenthalte in einigen der bedeutendsten Papierfabriken Deutschlands und Oestreichs erregte die Frage der Leimung des Papiers mein Interesse in hohem Grade. Nach vielen theoretischen und praktischen Versuchen, die ich leider nicht so vollständig, wie ich wünschte, zum Abschluss bringen konnte, ist es mir gelungen, einiges Licht in das Chaos, das in der ganzen Leimungsfrage und den Leimungsverfahren herrschte, zu bringen. Ich verkenne dabei nicht, dass meine Ansichten und Erfahrungen mich nöthigen, meistentheils gerade das Gegentheil von dem zu vertreten, was bis jetzt angenommen wurde, und ich will versuchen, diese meine Ansichten hier in Kürze darzuliegen und zu begründen.

Beim Beginne meiner Studien über die vegetabilische Leimung des Papiers suchte ich vor allen Dingen die Bekanntschaft des Körpers zu machen, dem eine so grosse Rolle zugeschrieben wird, und der täglich in Tausenden von Centnern dargestellt werden sollte, nämlich der harzsauren Thonerde.

Alaun bewirkt in einer kalten Lösung von harzsaurem Natron einen gelatinösen weissen Niederschlag, der immer als harzsaure Thonerde angesprochen wurde.

<sup>1)</sup> Die in der vegetabilischen Leimung Anwendung findenden Harze sind die verschiedenen Colophonumsorten. Ich gebrauche hier für die Säuren des Colophoniums, den in der Technik gebräuchlichen Collectivnamen Harzsäure.

Setzt man zu der Harzseife den Alaun in dem Verhältnisse, wie es in der Praxis geschieht, so zeigt die einfachste Prüfung des Niederschlags, dass dessen Eigenschaften denen, die wir der harzsauren Thonerde von vornherein zuzuschreiben wohl berechtigt sind, keineswegs nahe kommen.

Der Niederschlag ballt sich beim Kochen zusammen und schmilzt schon, wenn man den Siedepunkt der Flüssigkeit durch Zusatz von etwas Kochsalz erhöht.

Der Niederschlag löst sich in kochendem Alkohol beinahe vollständig bis auf wenige weissliche Flocken, die zurückbleiben, auf, ebenso verhält er sich beim Schütteln mit Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff etc. Beim Verdunsten dieser Lösungsmittel hinterbleibt freies Harz mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften. Alaun im Ueberschuss zersetzt also die Harzseife in freies Harz, schwefelsaures Natron und basisch schwefelsaure Thonerde.

Bringt man zu der Harzseife nur so viel Alaun, dass die Flüssigkeit noch schwach alkalisch oder neutral ist, so besitzt der unter diesen Verhältnissen entstehende Niederschlag wesentlich andere Eigenschaften. Beim Kochen verändert er sich kaum, er schmilzt nicht, Alkohol nimmt nur wenig davon auf, Aether, Benzol u. s. w. lösen Etwas davon, beim Verdampfen hinterlassen sie ein weisses Pulver, in welchem sowohl Harz als Thonerde nachgewiesen werden können. Es scheint demnach dieser Niederschlag aus den Thonerdesalzen der Säuren des Colophoniums zu bestehen. Man kann diese Thonerdeverbindungen reinigen durch Abfiltriren, Auswaschen mit Wasser und Auskochen mit Alkohol, zur Entfernung des freien Harzes. Der Niederschlag wird zur Trennung von vorhandener Thonerde durch Auflösen in Aether gereinigt.

Nach diesem Verhalten des Alauns im Ueberschuss der Harzseife gegenüber zu schliessen, scheint man wohl berechtigt im Grossen bei der Fällung im Papierbrei ähnliche Resultate zu erwarten.

Dies ist auch der Fall. Durch zahlreiche Analysen der Bestandtheile verschiedener Schreibpapiere habe ich gefunden, dass in denselben zwar viel freies Harz vorhanden ist, die harzsaure Thonerde aber gar nicht, oder nur in verschwindenden Mengen auftritt.

Es muss demnach das freie Harz derjenige Körper sein, welcher das Leimen des Papiers bewirkt. Diese Annahme wird durch das physikalische Verhalten des Harzes wesentlich unterstützt.

Bringt man Harz in Pulverform auf Wasser, so schwimmt es oben auf, ohne benetzt zu werden und hält sich lange Zeit, ohne unterzusinken. Kommt jedoch die geringste Spur Alkali hinzu, so genügt diess, um das Harz sofort zu benetzen und untersinken zu machen. Am schönsten zeigt sich dieses Verhalten, wenn man das, auf einem Uhrglase voll Wasser schwimmende Harzpulver mit Am-



moniak haltiger Luft anbläst. Das weisse Pulver sinkt augenblicklich unter, indem es eine gelbe Farbe annimmt. — Die unlöslichen harzsauren Salze zeigen zwar ähnliche Eigenschaften, jedoch in geringerem Maasse.

Wir dürfen aus den angeführten Thatsachen wohl mit Recht folgern, dass die Leimung des Papierees darin bestehe, die Faser mit möglichst fein vertheiltem Harze zu umhüllen. Die Harzmenge, die nöthig ist, um ein Papier leimfest zu machen, hängt lediglich ab von der Grösse der Oberfläche des Harzes in Verhältniss zu seinem Gewichte. Je kleiner die Harzpartikeln, desto grösser wird die dem Wasser entgegengesetzte Oberfläche sein. Durch mechanische Theilungsmittel erhaltenes Harzpulver wird kaum zum Zwecke führen, da die so erreichte Vertheilung des Harzes nur eine grobe ist. Bessere Resultate werden erhalten, wenn man das Harz in einem flüchtigen Körper auflöst, ungeleimtes Papier mit dem Lösungsmittel tränkt und trocknen lässt. Das Papier ist nach dem Verjagen des flüchtigen Körpers durch das zurückbleibende Harz völlig gegen die Benetzung des Wassers geschützt, es ist gut geleimt.

Die Praxis hat es hier wieder ohne Theorie, oder trotz einer falschen Theorie dennoch verstanden, den ganz richtigen Weg zu finden, d. h. die Vertheilung des Harzes so zu sagen bis zur molecularen zu bewerkstelligen, allerdings ohne sich im Geringsten darüber Rechenschaft zu geben.

Die eine Art der Vertheilung des Harzes haben wir schon kennen gelernt; nämlich das Füllen des freien Harzes aus der Harzseife mittelst Thonerdesalzen im Ueberschuss.

Der Theilungszustand, in welchem hierbei das Harz erhalten wird, ist allerdings schon ein ziemlich bedeutender, die einzelnen Harztheilchen sind jedoch immerhin gross genug, um leicht von dem Filter zurückgehalten zu werden.

Es ist aber möglich die Vertheilung des Harzes noch weiter zu treiben. Verdünnt man eine Lösung von Harzseife mit grösseren Mengen etwas Kohlensäure enthaltenden Wassers, so wird die Lösung durch abgeschiedenes freies Harz milchartig getrübt. In dieser Milchform ist das Harz in solch kleinen Partikeln vorhanden, dass diese ungehindert durch die Poren des Filters hindurchlaufen und wochenlang in der Flüssigkeit suspendirt bleiben.

Das Harz muss in dieser Milchform eine verhältnissmässig viel grössere Oberfläche besitzen, als das mit dem Alaun gefällte, es wird deshalb das Milchharz beim Leimen des Papierees sich auch bedeutend wirksamer zeigen. Viele Fabrikanten haben diesen Vortheil des weissen Harzleimes erkannt und deshalb sehr verdünnte Lösungen angewendet. Die weisse Trübung wurde entweder gar nicht erklärt, oder der Bildung harzsauren Kalkes zugeschrieben, obwohl die ein-

fachste Prüfung es ausser allen Zweifel stellt, dass die Trübung grösstentheils aus freiem ungelösten Harze besteht.

Bis jetzt besitzt beinahe jede Fabrik ihr besonderes Leimverfahren und ihre besonderen Verhältnisse von Soda und Harz zur Darstellung von Harzseife.

100 Silvinsäure  $C_{20}H_{30}O_2$  verlangen theoretisch 45.6 krystallisiertes kohlensaures Natron zur Auflösung.

Um 100 Harz vollständig in lösliche Harzseife überzuführen, genügen jedoch 40—41 Kgr. krystallisirte Soda.

Betrachten wir die Mengenverhältnisse von Harz und Alkali der zahlreich angewandten und veröffentlichten Verfahren zur Darstellung der Harzseife, so finden wir solche, in denen beinahe gleiche Theile Harz und Soda angegeben sind; und andere, wo das Verhältniss der Soda bis auf 25 für 100 Harz sinkt.

Alle Verhältnisse, die weniger wie 40 Soda auf 100 Harz angeben erscheinen theoretisch falsch und unausführbar, und dennoch wird seit langen Jahren nach diesen Verhältnissen Harzseife dargestellt und werden gute Resultate damit erhalten.

Da 100 Harz ungefähr 40 Kgr. Soda zur Bildung des Natronsalzes brauchen, so muss in allen diesen, mit weniger Soda dargestellten Harzseifen noch freies Harz vorhanden sein. Dies ist auch thatsächlich der Fall, das freie Harz ist in allen Fällen nachzuweisen. Beim Verdünnen der Harzseife fällt das freie Harz in Milchform aus. Harzseifen, die 20 pCt. freies Harz enthalten, sind leicht darzustellen.

Die anticapillarischen Eigenschaften dieses Harzes in Milchform sind ganz ausserordentliche.

Mit 2.5 Kgr. Harz in Form von weissem Leime, der 20 pCt. freies Harz milchförmig suspendirt enthält, erreicht man dieselbe Wirkung, wie mit 5 Kgr. völlig aufgelöstem Harze in Form von braunem Leim, es sind also die 20 pCt. Milchharz oder 0.5 Kgr. so wirksam, wie  $5 - (2.5 - 0.5) = 3$  Kgr. durch Alaun gefälltes Harz<sup>1)</sup>.

Mit der Erkenntniss der Natur der Harzleimung ist nun auch der einzig richtige Weg, den man in der Praxis einzuschlagen hat, ganz genau vorgezeichnet.

Alle unsere Bestrebungen werden dahin zielen müssen, möglichst viel des Harzes in dieser Milchform auszuschcheiden.

Dieser Zweck lässt sich auf verschiedenen Wegen erreichen, der einfachste wird der sein, eine zum Lösen des Harzes ungenügende Menge Alkali anzuwenden.

<sup>1)</sup> Es wäre zwar immerhin möglich auch mit harzsaurer Thonerde zu leimen. Doch würde dieser Körper, der immer in ziemlich dichten Zuständen ausfällt und nicht so entschiedene anticapillarische Eigenschaften, wie das freie Harz selbst, zeigt, die Anwendung viel grösserer Harzmengen bedingen. Setzt man bei der Fällung im Holländer nur so viel Alaun zu als der Bildung von harzsaurer Thonerde entspricht, so ist das Papier sehr schlecht geleimt.

Wir werden also bei der Wahl eines Leimverfahrens demjenigen den Vorzug geben, welches die geringste Sodamenge aufweist; also einen möglichst weissen Leim darstellen, den braunen Leim, der völlig gelöstes Harz enthält, aber ganz verwerfen.

So einfach auch die Leimungsfrage sich nun gestaltet, so war sie, trotzdem in der Technik vielfach ganz sachgemäss gearbeitet wurde, doch ganz und gar missverstanden.

Dr. L. Müller in seinem ganz vortrefflichen Werke über Papierfabrikation IV. Auflage, obwohl er darin die ganz richtigen Leimungsverfahren angibt, sogar eine Bereitung der Harzseife anempfiehlt, die 40, vielleicht sogar 50 pCt. freies Harz enthalten muss, sagt trotzdem:

„Eine grosse Hauptsache bei der Anfertigung dieser Harzseife ist, dass das Harz in der kochenden alkalischen Flüssigkeit vollständig aufgelöst werde, und ist daher ein Ueberschuss von Harz sorgfältig zu vermeiden; nicht so ist es mit dem Alkali, von welchem ein geringer Ueberschuss ohne nachtheiligen Einfluss ist, daher auch die verschiedenen Vorschriften zum Leimkochen geringe Unterschiede in den Quantitätsverhältnissen darbieten, die jedoch nicht als wesentliche Verschiedenheiten zu betrachten sind.“

Alle Erfahrungen die ich bis jetzt auf dem Gebiete der Papierleimung zu sammeln Gelegenheit hatte, und die ich theilweise hier durchgesprochen habe, zwingen mich, allen bisherigen Ansichten entgegenzutreten und folgendes aufzustellen:

Die Leimung des Papiers wird bewirkt durch freies Harz.

Bei der Bereitung der Harzseife ist jeder Ueberschuss an Alkali peinlichst zu vermeiden, hingegen dafür Sorge zu tragen, so viel wie möglich freies Harz in die Flüssigkeit zu bringen. Die Kunst des Leimens wird darin bestehen, das Harz so aufzulösen, dass es beim Verdünnen der Lösung nicht in Flocken ausfällt, die im Papier als gelbe durchsichtige Fleckchen erscheinen, sondern dass dasselbe milchförmig ausgeschieden wird.

Die Thonerdesalze spielen bei der Leimung nur eine secundäre Rolle, sie wirken lediglich als Säuren.

Das mit freiem Harz beladene Papier wird geleimt sein für Wasser und schwach saure Flüssigkeiten, nicht aber für alkalische und andere Körper, die Harz ebenfalls aufzulösen, oder zu benetzen im Stande sind.

Die Tinte mit der wir schreiben, sollte also immer schwach sauer gehalten werden.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Für weitere Einzelheiten über die Leimung des Papiers verweise ich auf eine demnächst in Dingler's Polytechnischem Journal erscheinende ausführliche Abhandlung.

**451. R. Anschütz u. G. Schultz: Ueber einen einfachen Apparat zur bequemen Bestimmung hochliegender Schmelzpunkte.**

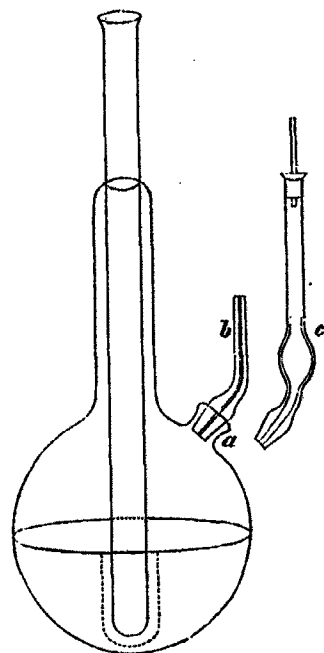
(Eingegangen am 8. October; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Der Apparat, den wir uns vorzuschlagen erlauben, und dessen Einrichtung die beigegebene schematische Zeichnung veranschaulicht, besteht im Wesentlichen aus einer Kochflasche oder einem Kolben, in dessen Hals ein langer, ziemlich weiter Reagenscylinder eingeschmolzen ist. Der Kolben ist mit einem Tubulatur  $a$  versehen, in die sowohl die Röhre  $b$ , als die Chlorcalciumröhre  $c$  eingeschliffen sind. Durch die Tubulatur füllt man den Kolben zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure oder mit geschmolzenem Paraffin.

Um nun den Schmelzpunkt einer Substanz zu bestimmen, hat man nur nöthig, sie wie gewöhnlich in ein sog. Schmelzpunktröhrchen zu bringen, dieses neben das Thermometer in den eingeschmolzenen Reagenscylinder zu stellen und den Apparat auf einem doppelten Drahtnetz allmählig zu erhitzen. Hat man dem Kolben einen eingedrückten Boden gegeben, so steht er von selbst, im anderen Fall wird er lose eingespannt. Während des Gebrauches trägt der Apparat die Röhre  $b$ , die den Raum über der Schwefelsäure mit der Luft communiciren lässt. Nach der Abkühlung vertauscht man bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure  $b$  mit  $c$ , um zu verhüten, dass die Schwefelsäure Wasser anzieht. Das Ende der Reagensröhre muss so weit vom Boden des Kolbens abstehen, dass es beim seitlichen Durchsehen durch die Schwefelsäure vollkommen gesehen wird. Durch die Schwefelsäure betrachtet, erscheint nämlich das Ende der Reagensröhre vergrössert, etwa in dem durch die gestrichelte Linie angedeuteten Maasse. Ist das Ende des Reagenscylinders dem Boden des Kolbens so nahe, dass die gestrichelte Linie den Boden des Kolbens schneidet, so sieht man den unteren Theil der Röhre nicht. Man kann sich jedoch in diesem Falle dadurch helfen, dass man in den Reagenscylinder etwas Asbest bringt, was überhaupt empfehlenswerth sein dürfte, um zu verhüten, dass beim Einwerfen eines Schmelzpunktröhrchens der Boden des Reagenscylinders durchschlagen wird.

Statt in einem Flüssigkeitsbade wird in unserem Apparat das Thermometer in einem Luftbade erwärmt. Die Lufttemperatur gleicht sich durch Strömungen viel rascher aus; man hat nicht nöthig zu rühren, wie bei Anwendung eines Becherglases, in das man direct das Thermometer einsenkt. Einmal gefüllt, bleibt der Apparat sehr lange verwendbar. Wir haben in einem Apparat die Schwefelsäure seit einem halben Jahr nicht erneuert und sie thut noch immer ihre Dienste. Von den schädlichen und unangenehmen Dämpfen der concentrirten Schwefelsäure, die beim Arbeiten im offenen Becherglas bei einer Temperatur von  $200^{\circ}$  schon sehr merkbar sind, wird man gar nicht

belästigt. Man kann in dem beschriebenen Apparat unter Anwendung von Schwefelsäure Schmelzpunkte wie den des Antrachinons mit



Leichtigkeit nehmen, ohne etwas vom Schwefelsäuredampf auch nur zu merken, da sich alle Dämpfe im oberen Theil des Apparates condensiren. Der Apparat ist immer zur Verwendung fertig und bedarf keiner beständigen Aufsicht, da in ihm die Temperatur nur langsamsteigen darf, wenn man genaue Resultate bekommen will. Letzteres gilt besonders für die Schmelzpunkte niedrig schmelzender Verbindungen. In der beifolgenden Tabelle sind einige Schmelzpunktbestimmungen gegeben. Bei Apparat I befand sich etwas Asbest unten im Reagenscylinder, und der Kolben war rund, bei Apparat II befand sich kein Asbest im Reagenscylinder, und der Boden war eingedrückt.

Bei einem Barometerstand von 759 Mm. zeigte das im Apparat I verwandte Thermometer:

im Wasserdampf 100.5°  
im Naphtalindampf 217.5°;

das im Apparat II verwandte Thermometer:

im Wasserdampf 100°  
im Naphtalindampf 216.5°.

Namen der Substanzen	Apparat I			Apparat II		
	beobachteter Schmelzpunkt	Flamme weggezogen bei	die Temperatur stieg bis	beobachteter Schmelzpunkt	Flamme weggezogen bei	die Temperatur stieg bis
Benzoësäureanhydrid .	41—42°	39°	48°	41—42°	38°	49°
Diphenyl . . . . .	69—70°	67°	72.5°	69—70°	68°	75°
Benzoësäure . . . . .	120°	119°	122.5°	119.4°	117°	119.6°
Phtalsäureanhydrid . .	127—127.5°	126.5°	129°	127°	125°	127.5°
Bernsteinsäure . . . .	181.5°	sobald die mässig grosse Flamme entfernt war, stieg das Thermometer 0.5—1°; dann sank es		181°	sobald die mässig grosse Flamme entfernt war, stieg das Thermometer 0.5—1°; dann sank es	
Anthracen . . . . .	211—211.5°	—	—	209—210.5°	—	—
Antrachinon . . . . .	276—277°	—	—	275°	—	—

Die Apparate mit runden Böden sind empfehlenswerther, weil sie jede beliebig hohe Temperatur, ohne zu springen, aushalten. Zum Schluss bemerken wir noch, dass Hr. Dr. Geissler in Bonn es übernommen hat, den oben beschriebenen Apparat nach unsern Angaben anzufertigen.

**452. R. Anschütz und G. Schultz: Ueber die Einwirkung von Natrium auf halogensubstituirte Aniline.**

(Eingegangen am 12. Oktober; verl. in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Vor einem Jahre haben wir <sup>1)</sup> in einer kleinen Notiz unter dem Titel: „Ueber eine neue Bildung des Azobenzols“ unsere Erfahrungen über die Einwirkung von Natrium auf Parabromanilin beschrieben. Damals unterliessen wir es zur Erklärung des unerwarteten Resultates, das mittlerweile von Loring Jackson <sup>2)</sup> eine willkommene Bestätigung erhalten hat, theoretische Speculationen anzustellen, da uns die nothwendigen beweisenden Parallelversuche fehlten. Diese Versäumniss wollen wir heute nachholen, weil uns nun auch die in der Ortho- und Metareihe verlangten Resultate vorliegen.

Wird Orthobromanilin in einer Lösung von wasser- und alkoholfreiem Aether mit Natrium behandelt, so färbt sich die Flüssigkeit nach einigen Stunden braun, während sich die Natriumscheiben allmählig mit einer schwarzen Kruste bedecken. Wir liessen das Gemisch 14 Tage stehen und unterwarfen es dann der Untersuchung. Das ätherische Filtrat enthielt neben unverändertem Orthobromanilin nur Azobenzol, welches nach dem Abdestilliren des Aethers und Ansäuern mit Salzsäure mit den Wasserdämpfen übergetrieben und durch seinen Schmelzpunkt (65—66°) und Verwandlung in Benzidin erkannt wurde. Der Rückstand enthielt ausser unverändertem Natrium Bromnatrium und Natriumcarbonat.

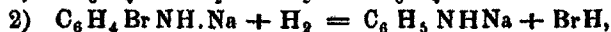
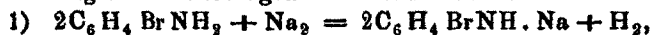
Ein analoges Resultat erhielten wir in der Metareihe. Das leicht zugängliche Metachloranilin lieferte bei gleicher Behandlung wie das Ortho- und Parabromanilin ebenfalls Azobenzol. Neben Natrium, Chlornatrium, Natriumcarbonat und unveränderter Base konnte kein anderes Produkt gefunden werden.

Somit entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Para- oder Orthobromanilin oder Metachloranilin nicht ein Derivat des Diphenyls, sondern stets Azobenzol. Dieser Vorgang lässt keine andere Erklärung zu, als dass sich zunächst eine Anilinnatriumverbindung bildet, welche durch den Sauerstoff der Luft in Azobenzol übergeführt wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1398.

<sup>2)</sup> Ibid. X, 962.

Bekanntlich ersetzt Kalium unter Wasserstoffentwicklung schon bei gelindem Erwärmen leicht ein oder zwei Wasserstoffatome in der Amidogruppe des Anilins (A. W. Hofmann<sup>1)</sup>, Merz und Weith<sup>2)</sup>, während Natrium schwierig und erst bei 200° (Armstrong<sup>3)</sup> eintritt. Ist jedoch schon ein Wasserstoffatom in der Amidogruppe durch ein Säureradikal vertreten, so wird auch das andere leicht durch Natrium ersetzt (Natriumacetanilid<sup>4)</sup>). Einen solchen (mehr sauren) Charakter scheint nun das Anilin auch zu erhalten, wenn ein Wasserstoffatom seines Kernes durch Brom oder Chlor ersetzt ist. Obwohl es uns nicht gelungen ist, die metallhaltigen Zwischenprodukte zu isoliren, so glauben wir nicht fehl zu greifen, wenn wir die Reaction uns nach folgenden Gleichungen verlaufend denken:



d. h. Natrium ersetzt in dem Bromanilin ein Atom der Amidogruppe und wirkt der frei werdende Wasserstoff gleichzeitig auf das Molekül unter Elimination des Bromatoms. Bei Zutritt der Luft oxydirt sich nun der Körper  $C_6H_5NH.Na$ ; es entsteht Azobenzol und  $NaOH$ , welches letztere  $CO_2$  anzieht und Natriumcarbonat bildet:



Derartige Betrachtungen legten es uns nahe, zu versuchen, wie sich das Anilinkalium  $C_6H_5NHK$  gegen Oxydationsmittel<sup>5)</sup> verhält. Kalium löst sich bei gelindem Erwärmen unter lebhafter Wasserstoffentwicklung in Anilin auf. Arbeitet man mit einer Atmosphäre von trockenem Wasserstoff, so erhält man eine klare, hellgelbe Lösung, die bei Sauerstoffzutritt dunkelgrün bis schwarz gefärbt wird. An der Luft zerfließt das Anilinkalium, indem es Wasser anzieht, unter Rückbildung in Anilin und Kaliumhydroxyd. Beim Durchleiten von Sauerstoff erwärmte es sich stark und zersetzte sich unter Explosion. Nachdem wir durch mit trockenem Aether übergossenes Anilinkalium mehrere Tage einen trocknen Luftstrom hatten hindurchgehen lassen, konnte in der ätherischen Lösung mit Sicherheit Azobenzol nachgewiesen werden.

Bei dem Beginne unserer Untersuchungen hatten wir die Absicht, durch die Einwirkung von Natrium auf halogensubstituirte Aniline Diphenylderivate zu erhalten. Wir haben nun erfahren, dass man auf

<sup>1)</sup> Annalen 47, 74.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 646.

<sup>3)</sup> Ibid. VI, 150.

<sup>4)</sup> Annalen Suppl. 7, 122.

<sup>5)</sup> Bei der Oxydation von salzsaurem Anilin mit übermangansaurem Kalium erhielt Hr. Glaser (Annal. 142, 364) bekanntlich Azobenzol. Wir hofften diesen Körper schon durch Einleiten von Sauerstoff in siedendes Anilin darstellen zu können, jedoch war das Resultat ein negatives.

diesem Wege nicht dazu kommen kann. Vielleicht ist das Ziel zu erreichen, wenn man halogensubstituirte Aniline anwendet, in deren Amidogruppe 1 oder 2 Wasserstoffatome durch Alkohol- oder Säureradicale vertreten sind.

Ausserdem bleiben uns noch andere Fragen zu lösen. Bisher hat man nur wenige dem Azobenzol (resp. Azoxybenzol) analoge Körper darstellen können. So leicht auch die Bildung von Azobenzol durch die Behandlung von Nitrobenzol mit alkoholischem Kali oder Natriumamalgam von Statten geht und diese Reaction sich noch bei substituirten Nitrobenzolen, bei Nitrobenzoesäuren und Paranitrotoluol anwenden lässt, so ist sie doch keineswegs eine allgemeine. Bekanntlich führt sie beispielsweise bei Nitronaphtalin nicht zum Ziele. Es beanspruchen nun die Azoverbindungen namentlich wegen der merkwürdigen molekularen Umlagerungen ihrer Hydroderivate ein hohes theoretisches Interesse. Wir wollen daher versuchen, ob unsere Reactionen (Einwirkung von Natrium auf halogensubstituirte Amine oder Behandlung der Kaliumverbindungen der Amine mit Oxydationsmitteln) zu einer allgemeinen Darstellungsmethode der Azoverbindungen führt.

**453. Josef Böhm: Ueber Stärkebildung in verdunkelten Blatttheilen der Feuerbohne.**

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 12. Oktober; verl. in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Bei allen Männern der Wissenschaft, welche sich überhaupt für die Genesis der organischen Substanz in der freien Natur interessieren, gilt es längst als zweifellose Thatsache, dass es nur die chlorophyllhaltige Zelle ist, innerhalb welcher unter geeigneten Bedingungen die Bildung viel kohlenstoffreicher Verbindungen eingeleitet wird. Ueber die schrittweise Umlagerung der Kohlensäure und des Wassers in die verschiedenen Bestandtheile des Zelleibes wissen wir aber mit Sicherheit nichts, als dass ein der zerlegten Kohlensäure gleiches Volumen Sauerstoff ausgeschieden wird. Von pflanzenphysiologischer Seite wurde festgestellt, dass in den Chlorophyllkörnern in der Regel Stärke eingeschlossen ist, welche verschwindet, wenn die Pflanzen in Verhältnisse gebracht werden, bei welchen die Assimilation von Kohlensäure ausgeschlossen ist. Aus der Thatsache, dass derartige entstärkte Chlorophyllkörner wieder stärkehaltig werden, wenn die Versuchsobjecte in kohlenstoffhaltiger Luft dem Lichte ausgesetzt werden, wurde der als Dogma proklamirte Schluss gezogen, dass alle Stärke in den (gewöhnlichen) Chlorophyllkörnern ein directes Assimilationsprodukt von Kohlensäure und Wasser sei.

Unter allen Botanikern war ich (wie dies in der bot. Zeit. 1877, S. 35—36 allerdings nicht in der Absicht, um mir damit ein Compli-



ment zu machen, hervorgehoben wird) der Einzige, welcher auf Grund reiflicher Erwägung und sorgfältig durchgeführter Versuche diesen „grossen physiologischen Satz“ (l. c. p. 572) als einen jeden weiteren Fortschritt in der vegetabilischen Ernährungsphysiologie hemmenden Irrthum bekämpfte und zurückzuweisen suchte.

Nachdem ich bei einer anderen Gelegenheit (Ueber die Aspiration von Landpflanzen) ganz nebenher meine hypothetischen Bedenken gegen die Annahme, dass jedes Stärkekorn, welches in irgend einem gewöhnlichen Chlorophyllkorne gefunden wird, auch dort aus Kohlensäure und Wasser entstanden sei, hervorgehoben hatte, zeigte ich in der Abhandlung „über Stärkebildung in den Keimpflanzen der Kresse, des Rettigs und des Leins“, dass in den Chlorophyllkörnern der genannten Pflanzen Stärke auch unter Umständen auftritt, bei welchen jede Assimilation von Kohlensäure ausgeschlossen ist. Um jedoch Missverständnissen vorzubeugen, bemerkte ich (was zu dem, was ich glaube, ganz überflüssig war) ausdrücklich, dass unter geeigneten Verhältnissen natürlich auch bei diesen Pflanzen die Bildung autochtoner Stärke selbstverständlich sei. Die zur Rechtfertigung der Untersuchungsmethode meiner Gegner nachträglich wiederholt ausgesprochene Behauptung, dass es (bei irgend welcher Temperatur ja) gelinge, innerhalb beiläufig acht Tagen oder selbst noch kürzerer Zeit, Keimpflanzen der Kresse oder gar des Rettigs und des Leins zu kultiviren, bei welchen die in den Samen vorhandenen gewesenen Reservestoffe, die sich in Stärke umwandeln können, stets bereits völlig aufgezehrt sind, muss ich als entschieden irrig bezeichnen. Wurden die genannten Pflanzen unter Verhältnissen, bei denen jede Assimilation ausgeschlossen ist, so lange kultivirt, bis man absolut sicher sein kann, dass die in ihnen enthaltenen Reservestoffe völlig verbraucht sind, so eignen sich dieselben als sieche und kranke Individuen natürlich nicht mehr als Objecte für irgend welche Versuche der in Rede stehenden Art.

Durch die Versuche mit den oben angeführten ölhaltigen Keimpflanzen wollte und konnte ich jedoch nur den Nachweis liefern, dass in den Chlorophyllkörnern von Zellen, welche bereits Stoffe enthalten, die auch anderwärts im pflanzlichen Organismus in Amylum übergeführt werden, bei Ausschluss aller für die Assimilation nöthigen Bedingungen, Stärke gebildet wird.

Die Botaniker unterscheiden zwei Arten von Chlorophyllkörnern.

1) Echte, d. i. solche, welche ursprünglich nur aus dem eigentlichen Chlorophyll und dem protoplasmatischen Träger desselben (Chlorophor) bestehen; und 2) Falsche, welche durch Umbüllung bereits vorhandener Stärkekörner mit ergrüntem Protoplasma gebildet werden. Die Lösung der Frage, ob die Chlorophyllkörner in den

Cotyledonen der oben genannten ölhaltigen Keimpflanzen echte oder falsche seien, wurde von keiner Seite versucht. Wenn dieselben in gleicher oder ähnlicher Weise (durch Einschliessung von Stärke oder von Oeltröpfchen, die sich später in Amylum umwandeln) entstehen würden, wie die in ergrünenden Kartoffelknollen, so bliebe nach den bisherigen Erfahrungen nicht bloß möglich, sondern vielmehr sogar sehr wahrscheinlich, dass die in entärkerten Chlorophyllkörnern unter geeigneten Verhältnissen auftretende Stärke thatsächlich ein directes Assimilationsprodukt von Kohlensäure und Wasser sei. In der Abhandlung „über Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern“ glaubte ich nun den Nachweis liefern zu können, dass in den entärkten Chlorophyllkörnern der Primordialblätter von *Phaseolus multiflorus* (Feuerbohne), in welchen unter geeigneten Verhältnissen selbstverständlich sogenannte autochtone Stärke auftritt, bei intensiver Beleuchtung auch (in kohlensäurefreier Atmosphäre) Stärke aus dem Stengel einwandere. Zu meiner nicht geringen Ueberraschung kam ich aber bei Wiederholung der Versuche (im Sommer 1876) unter ungeänderten Verhältnissen zu Resultaten, welche mit denen meiner früheren Versuche (in den Jahren 1874 und 1875) in vollem Widerspruche standen: die entärkten Primordialblätter von 420 Versuchspflanzen, deren Stengel mit Stärke überfüllt waren, blieben selbst nach zehnstündiger Insolation unter mit Kalilauge abgesperrten Glocken vollkommen stärkefrei. Im Verlaufe des verflorbenen Sommers ist es mir aber gelungen, eine Methode aufzufinden, durch welche die thatsächliche Einwanderung von Stärke in stärkefreie Chlorophyllkörner in einer Weise dargethan wird, die jeden Irrthum und jede Täuschung völlig ausschliesst und von der Individualität der Versuchspflanzen nicht im mindesten beeinflusst wird. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass die Bildung von Stärke in entärkten Chlorophyllkörnern auf Kosten von in die betreffenden Zellen eingewanderten Stoffen (wie dies ja auch im chlorophyllfreien Protoplasma mannigfacher Zellen der Fall ist) ein vom Lichte gänzlich unabhängiger Organisationsprocess ist, der also auch in völliger Dunkelheit erfolgen kann und hierin liegt der für alle Zukunft unwiderlegliche Beweis für die Unrichtigkeit „des so wichtigen, ja vielleicht des ersten Satzes der ganzen Ernährungsphysiologie: dass die Stärke, welche sich in den Chlorophyllkörnern stärkefreier Pflanzentheile bei Beleuchtung bildet, ein directes Assimilationsprodukt sei“ (Bot. Zeitg. 1877, S. 553 und 554). Werden nämlich noch im Wachsthum begriffene Primordialblätter von Feuerbohnen, deren Endknospen frühzeitig entfernt wurden, theilweise verdunkelt, so verschwindet aus diesen verdunkelten Blattpartien die Stärke anfangs vollständig (die Spaltöffnungszellen sind auch bei vergeilten Pflanzen ausnahmslos

stärkekaltig); nach zwei bis drei Wochen sind aber die Chlorophyllkörner in den Parenchymzellen der verdunkelt gewesenen Blatttheile stets stärkehaltig und häufig ebenso stärkereich wie jene, welche dauernd dem Lichte ausgesetzt waren.

Durch die Resultate dieser leicht kontrollirbaren Versuche, welche ich demnächst in den landwirth. Versuchsstationen ausführlich beschreiben werde, ist also, und zwar in einer über alle berechtigten und unberechtigten Zweifel erhabenen Weise dargethan, dass die in entstärkten Chlorophyllkörnern auftretende Stärke nicht in allen Fällen ein directes Assimilationsprodukt von Kohlensäure und Wasser ist, sondern dass dieselben auch aus bereits assimilirten und in die betreffenden Zellen erst (nachträglich) eingewanderten Stoffen gebildet werden kann. Schliesslich dürfte vielleicht die Bemerkung, dass ich in grünen Blättern der Feuerbohne niemals Stärke ausserhalb der Chlorophyllkörnern angetroffen habe, nicht ganz überflüssig sein.

Mit der Feststellung der unantastbaren Thatsache, dass in entstärkten Chlorophyllkörnern auch bei Lichtabschluss aus anderswo erzeugten und in die betreffenden Zellen eingewanderten Stoffen Stärke gebildet werden kann, ist endlich ein „vom botanischen Publikum“ seit anderthalb Decennien als Axiom festgehaltener Satz unrettbar als Irrlehre erwiesen und damit ein bedeutendes Hinderniss für die weitere Entwicklung der vegetabilischen Ernährungsphysiologie wohl für immer beseitigt.

#### 454. H. Vohl: Ueber die Werthbestimmung des Speiseessigs und des Essigsprits.

(Eingegangen am 12. October; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

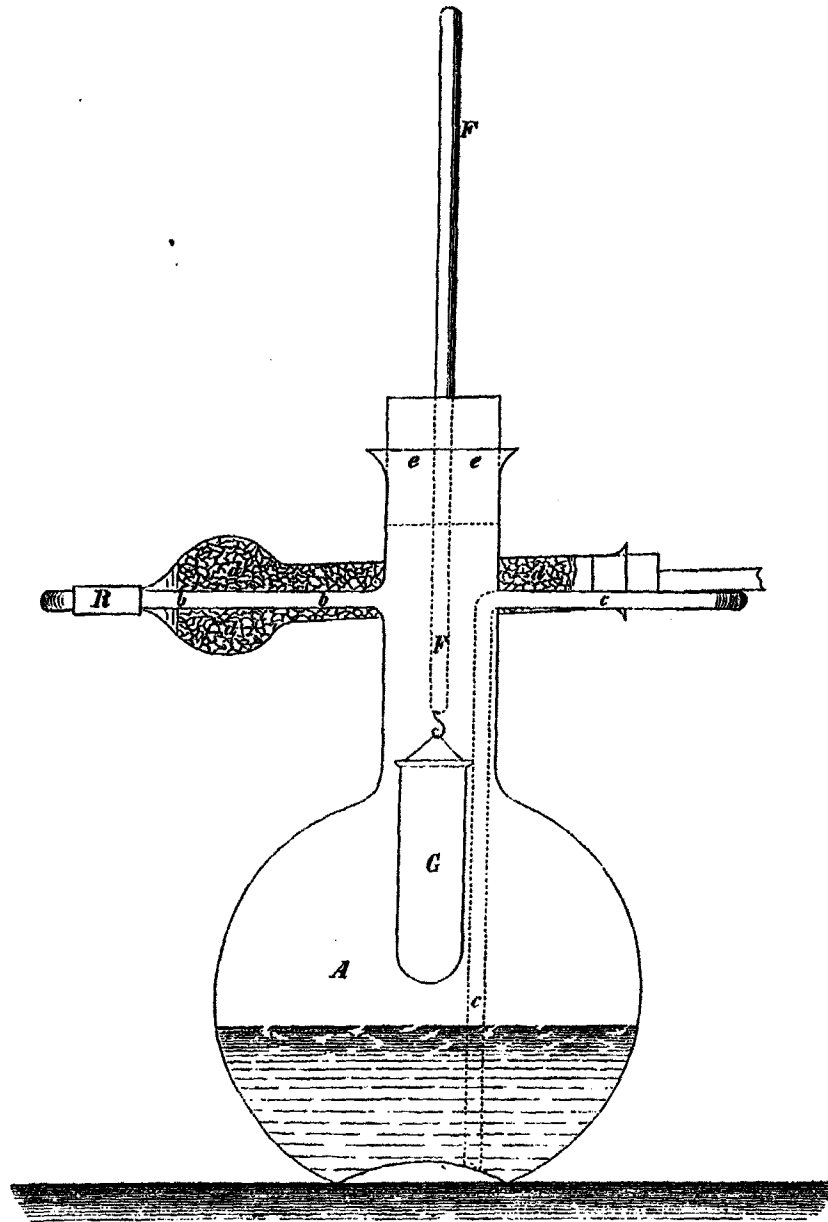
Bekanntlich kann man den Gehalt der reinen Essigsäure nicht durch das spec. Gewicht bestimmen, indem nicht mit Zunahme des Gehaltes auch das spec. Gewicht gesteigert wird.

Bei den Speiseessigen und dem Essigsprit ist jedoch noch weniger das Aräometer in Anwendung zu bringen, da durch einen Gehalt an Extractivstoffen und Salzen das spec. Gewicht nicht unwesentlich alterirt wird.

Die Titrirung mit Kalilauge oder Ammoniak von bekannter Stärke, liefert ganz vortreffliche Resultate in der Hand eines Geübten. Für den Laien und Industriellen bietet sie jedoch zu viele Fehlerquellen, als dass sie mit Vortheil von jenen angewandt werden könnte.

Die Ermittlung des Essigsäuregehaltes durch Wägung der durch die freie Säure aus doppelkohlensauren Natron ausgetriebenen Kohlen-

Fig. 1.



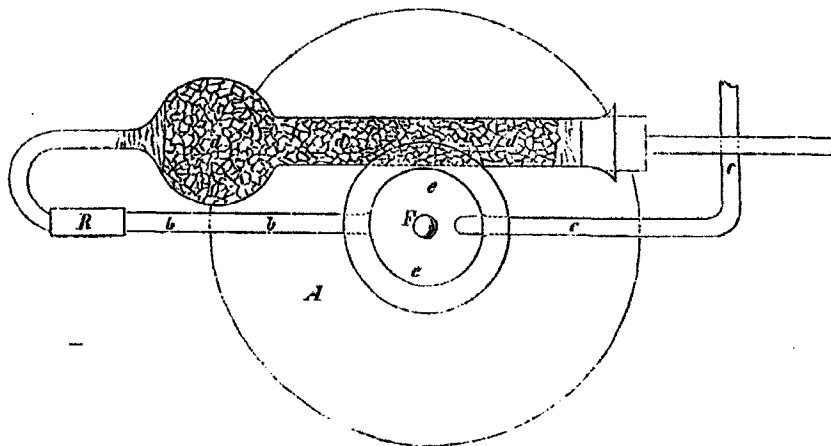
säure, welche sehr befriedigende Resultate giebt, hat leider nicht die ausgedehnte Anwendung gefunden, welche sie verdient.

Es mag dieses hauptsächlich darin seinen Grund haben, dass die dabei in Anwendung kommenden Apparate nicht so handlich sind, dass sie eine leichte und bequeme Ausführung der Bestimmung ermöglichen.

Schon seit 10 Jahren benutze ich zur Werthbestimmung der Speiseessige und des Essigsprits einen Apparat, welcher nur aus einem Kölbchen besteht und von jedem leicht zu handhaben ist.

*A* ist ein Glaskölbchen, an dessen Halse die Röhren *bb* und *cc* angeblasen sind, *bb* mündet im Kolbenhalse, *cc* ist dagegen im Innern des Halses rechtwinkelig gebogen und bis zum Boden des Kölbchens verlängert. Der hervorragende Theil ist rechtwinkelig seitlich gebogen, zur Stütze der Chlorcalciumröhre *ddd*, welche durch ein Kautschukröhrchen mit *bb* verbunden ist.

Fig. 2.



Das Kölbchen ist mit einem durchbohrten Kautschukpfropf verschlossen. Durch die Durchbohrung ist der Glasstab *F* in das Innere des Kolbens eingeführt. An dem unteren Ende ist der Glasstab mit einem eingeschmolzenen Platinhäkchen versehen, zum Aufhängen des unten verschlossenen Glasröhrchen *G*, welches zur Aufnahme des doppeltkohlensauren Natrons dient.

Selbstverständlich darf das doppeltkohlensaure Natron kein neutrales Salz enthalten.

Das in Anwendung zu bringende Chlorcalcium darf keinen freien Kalk enthalten, wesshalb kein geschmolzenes, sonder nur bei gelinder

Wärme abgedampftes, wie man es bei organischen Analysen verwendet, benutzt werden darf.

Die Handhabung des Apparates ist sehr einfach. Nachdem man das gefüllte Chlorcalciumrohr an die Röhre *bb* befestigt und das mit doppelkohlensaurem Natron gefüllte Röhrchen, welches bis in den Hals des Kölbchen aufgezogen ist, in den Apparat eingebracht und die Röhre *cc* mit einem Wachsfröpfchen verschlossen hat, wird der Apparat tarirt.

Man entfernt nun den Pfropfen *ee* nebst Glasstab und Röhrchen *G* und bringt vermittelst eines langröhrigen Trichters 10 bis 20 Cc. des zu untersuchenden Essigs in den Kolben, setzt den Pfropfen wieder lose auf und wiegt abermals um das Gewicht der angewandten Substanz zu bestimmen.

Nachdem man nun den Pfropfen luftdicht eingedrückt hat, drückt man den Glasstab in dem Kolbchen abwärts bis auf den Boden. Das Röhrchen hakt sich aus und fällt in den Essig.

Nachdem sich keine Kohlensäure mehr entwickelt, welche getrocknet durch die Chlorcalciumröhre entweicht, stellt man das Kölbchen in warmes Wasser von circa 50° C. Hört die Kohlensäureentwicklung, welche von neuem eingetreten ist, auf, so entfernt man das Wasserbad, lüftet den Wachsfröpfchen und saugt vermittelst einer Pipette alle Kohlensäure durch das Chlorcalciumrohr aus dem Apparat.

Man wägt nun wieder und die Differenz der vorherigen Wägung und der letzten giebt die entwichenen Kohlensäure an.

Multiplieirt man die gefundenen Kohlensäure mit 1,3636, so erhält man den Gehalt des zu untersuchenden Essigs an Essigsäurehydrat.

Selbstverständlich muss vorher die Abwesenheit anderer freier Säuren in dem Untersuchungsobject festgestellt sein.

Mit diesem Apparat und nach der angegebenen Weise wurden nachfolgenden 8 Essigsäurebestimmungen ausgeführt.

100 Gewichtstheile Essigsprit aus der Fabrik von W. Kirsten und Comp. in Düsseldorf ergaben.

	No. I.	No. II.
Kohlensäure	7.255 pCt.	7.6 — 7.7 pCt. entspricht.
Essigsäurehydrat	9.8929 pCt.	10 — 10.4 pCt.

A. Oelbermann in Mülheim am Rhein.

	No. I.	No. II.
Kohlensäure	7.3 — 7.4 pCt.	8.1926 pCt. entspricht.
Essigsäurehydrat	10 — 10.1 pCt.	11.1717 pCt.

Dr. Lindenmeyer in Heilbronn.

	No. I.	No. II.	No. III.	No. IV.
Kohlensäure	8.1053	8.4095	8.5235	8.8167 pCt. entspricht.
Essigsäurehydrat	11.0520	11.4672	11.6226	12.0225 pCt.

Der Lindenmeyer'sche Essigsprit enthält bis über 12 pCt. Essigsäurehydrat, eine Stärke, welche meines Wissens von keinem andern deutschen Fabrikat, welches nach dem Schnellessigsystem mit Ständern erzeugt, überschritten wird.

Sämmtliche Spritproben enthielten nun Spuren von Schwefelsäure, Chlor und Erden, sowie geringe Mengen Extractivstoffe.

Cöln, im Juli 1877.

**455. H. Vohl: Beiträge zur Feststellung der Verunreinigungen von Fluss- und Brunnenwässern.**

(Eingegangen am 15. October; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

**I. Die Verunreinigung des Rheinwassers zwischen Cöln und Mühlheim a. Rh.**

Im Anschluss an meine früheren Untersuchungen, die Verunreinigungen des Rheinwassers bei Cöln<sup>1)</sup> betreffend, habe ich weitere, tiefer einschneidende Analysen vorgenommen, welche den Nachweis solcher Substanzen bezweckten, welche durch den Zufluss putrider Stoffe, wie Spüljauche, Abtrittsstoffe, Industrie- und Hauswirthschafts-Abfallwasser diesem Flusse zugeführt werden und durch welche dessen Wasser zur Benutzung als Genuss resp. Trinkwasser, so wie zu manchen industriellen Zwecken (Bierbrauerei, Färberei u. s. w.) vollständig untauglich gemacht wird.

Selbstverständlich müssen bei derartigen Untersuchungen ungleich grössere Mengen des Untersuchungsobjectes zur Verwendung kommen, wie solche zu einer Analyse von Mineral- oder Trinkwässern erheischt werden.

Auch sind die bei derartigen Analysen in Anwendung zu bringenden Methoden, von denen nach welchen Mineral- oder Brunnenwasser-Analysen ausgeführt werden, bedeutend abweichend.

Ein ganz vortreffliches Material um die Verunreinigungen grösserer Flüsse zu constatiren, liefern die Dampfbote, welche auf denselben für bestimmte Strecken stationirt sind, in dem sich aus dem Flusswasser abscheidenden Kesselstein und in dem zuletzt resultirenden concentrirten Rückstandswasser.

Es versteht sich von selbst, dass die Maschinen so eingerichtet sein müssen, dass kein Condensationswasser zur Speisung gelangt; ebenso wenig dürfen Chemikalien zur Verhütung des Festsetzens des Kesselsteins in Anwendung kommen.

Die Cöln-Mülheimer Localdampfbote, welche den Dienst zwischen Cöln und Mülheim a. Rh. versehen, entsprechen diesen Anforderungen

<sup>1)</sup> Dingler's polyt. Journal, Bd. 199, S. 811; Chemisches Centralblatt 1871, S. 269; Archiv d. Pharmacie, II. Reihe, Bd. 146, S. 199.

vollständig und liefern deshalb ein vortreffliches Material zu einer derartigen tiefer eingehenden qualitativen Untersuchung bezüglich der Verunreinigungen des Rheinwassers an besagter Stelle.

Leider können in quantitativer Hinsicht nur annähernd Schlussfolgerungen bezüglich der Verunreinigungen gezogen werden, da die Menge des verdampften Wassers nicht hinreichend genau angegeben werden kann.

Die zu nachfolgenden Untersuchungen verwandten Untersuchungsobjecte, concentrirtes Kesselwasser und Kesselstein, wurden von der Cöln-Mülheimer Localdampfschiffahrts-Gesellschaft Musmacher und Comp. bezogen.

Das Dampfboot, dessen Kessel die Untersuchungsobjecte entnommen wurden, hatte während 3 Wochen (vom 4. Juni bis 25. Juni 1873) den ununterbrochenen täglichen Dienst zwischen Cöln und Mülheim versehen und es war während dieser Zeit weder Wasser abgelassen noch Kesselstein entfernt worden. Der Pegelstand des Rheines war während dieser Zeit ziemlich hoch.

#### Untersuchung des Kesselsteins.

Der Kesselstein bildete zum grössten Theil ein feines Pulver mit einigen baumnussgrossen Concretionen untermischt.

Nach dem Trocknen hatte er eine helllederbraune Farbe. Erhitzt schwärzte er sich stark unter Ausstossung von mit leuchtender Flamme verbrennenden Gasen. Das Gas hatte einen höchst unangenehmen, empyreumatischen Geruch und bläute das rothe Lackmuspapier sofort; Curcumapapier wurde stark gebräunt; Essigsäure gab mit dem Gase weisse Nebel, wodurch Ammoniak unzweifelhaft erkannt wurde.

Nach dem vollständigen Ausglühen resultirte ein durch Eisen-oxyd röthlich gefärbter Rückstand.

10 Gr. des lufttrockenen Kesselsteins wurde in verdünnter Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali gelöst, die Lösung filtrirt und mit einigen Tropfen wässriger schwefliger Säure zur Zerstörung des freien Chlors versetzt, die überschüssige schweflige Säure durch Kochen entfernt und die erkaltete Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas mehrere Stunden behandelt und zugedeckt an einen mässig warmen Ort hingestellt.

Der gebildete, gelblichweisse Niederschlag wurde abfiltrirt, gewaschen und mit kohlensaurem Ammoniak ausgezogen. Der Auszug mit Salpetersäure übersättigt und bis zur vollständigen Verflüchtigung der überschüssigen Salpetersäure auf dem Sandbade eingedampft.

Es resultirte ein kleiner Rückstand, welcher mit destillirtem Wasser eine stark saure Lösung ergab.

Ein Theil derselben wurde mit Salmiak, Chlormagnesium und



überschüssigen Ammoniak versetzt, wodurch sich sofort ein weisser krystallinischer Niederschlag erzeugte.

Dieser Niederschlag im Marsh'schen Apparat mit Zink und Salzsäure behandelt gab einen ziemlich starken Arsenspiegel. Ebenso gab der zweite Theil der Lösung direct mit Zink und Salzsäure behandelt ebenfalls einen Arsenspiegel.

Durch diese Reactionen ist unzweifelhaft nachgewiesen, dass dieser Kesselstein Arsen enthält, welcher vorher in dem Rheinwasser zwischen Cöln und Mülheim enthalten war und sich während dem Kochen aus demselben an Eisenoxyd gebunden niederschlug.

100 Gewichttheile des bei 100° C. getrockneten Kesselsteins ergaben 0.0986 Gr. bei 108° bis 110° C. getrocknete arsensaure Ammoniak-Magnesia, welches 0.0514 Gr. arseniger Säure entspricht.

Da weder die Menge des den Kessel passirenden Rheinwassers, noch das Gewicht der ganzen Kesselstein-Menge bekannt war, so konnte kein Rückschluss auf die in dem Rheinwasser enthaltene Quantität des Arsens gemacht werden. Nur der unumstößliche Beweis wurde dadurch erbracht, dass das Rheinwasser zwischen Cöln und Mülheim Arsen enthält.

Es ist wohl mit Gewissheit anzunehmen, dass dieser Arsengehalt durch den Zufluss von Industrie-Abfallwässern bedingt ist, und dass die Färbereien, sowie die Anilinfarbenindustrie die hauptsächlichsten Arsenquellen sind.

Bezüglich des Vorhandenseins anderer giftiger Metalloxyde, wie Kupfer-, Blei- und Zinkoxyd, wurden nur negative Resultate erzielt, obgleich 200 Gr. getrockneter Kesselstein auf einmal in Arbeit genommen wurden.

Zur weiteren Untersuchung wurden 10 Gr. getrockneter Kesselstein in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt und das Filtrat zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit starker Salzsäure befeuchtet, wieder abgedampft und nun unter Salzsäuresusatz in destillirtem Wasser gelöst und filtrirt. Es resultirte eine erhebliche Menge Kieselsäure, deren Menge jedoch aus Versehen nicht bestimmt wurde.

Die von der Kieselsäure befreite Flüssigkeit wurde nach Zusatz von chloresurem Kali zur Oxydation des Eisens gekocht und mit Ammoniak neutralisirt, alsdann mit Essigsäure angesäuert.

Der entstandene hellgelbe Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgesüsst und mit Schwefelammonium digerirt, das Schwefeleisen abfiltrirt und das Filtrat nach Verjagung des Schwefelammoniums mit Chlormagnesium und Ammoniak versetzt. Es entstand sofort ein reichlicher, krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Das Filtrat von dem phosphorsauren Eisenoxyd, welches mit Essigsäure angesäuert war, wurde mit Oxalsäure im Ueberschuss versetzt, der oxalsaurer Kalk abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak übersättigt.

Auch hier entstand ein krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

100 Gewichtstheile des bei 100° C. getrockneten Kesselsteins ergaben 0.4668 pyrophosphorsaure Magnesia, welches 0.2986 Phosphorsäure entspricht.

Dieser verhältnissmässig hohe Phosphorsäuregehalt wird durch den Zufluss von Abtrittsfüssigkeiten (Harn) unzweifelhaft bedingt und stellt es ganz ausser Frage, dass der Rhein eine ganz enorm grosse Menge der wichtigsten Düngstoffe dem Meere zuführt.

100 Gr. des bei 100° C. getrockneten Kesselsteins wurden in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Diese ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten Oeltröpfchen, welche allmählig krystallinisch erstarrten und durch Alkalien leicht verseift werden konnten.

Auf dem Platinblech erhitzt, verflüchtigten sie sich unter Verbreitung eines starken Fettgeruchs; sehr schnell erhitzt entzündeten sie sich und verbrannten mit helleuchtender Flamme.

Es geht hieraus unzweifelhaft hervor, dass der Kesselstein auch Fettsäuren enthielt, und da eine Speisung mit Condensationswasser bei dem Dampfkessel nicht Statt gehabt hatte, so waren diese Fettsäuren ebenfalls im Rheinwasser enthalten und wurde ihre Anwesenheit durch Zufüsse von Seifenwasser in den Fluss bedingt.

Der in Salzsäure unlösliche, voluminöse und mit Sand und Erde gemischte Rückstand zeigte unter dem Mikroskop deutlich die Faseru von Schafwolle, Holz und Baumwolle. Der Gehalt an thierischen Substanzen (Wolle) bedingt die Ammoniakentwicklung beim Erhitzen des Kesselsteins. Das dabei auftretende brennbare und helleuchtende Gas verdankt zum grössten Theil seine Entstehung dem Fettsäuregehalt.

#### Untersuchung des concentrirten Rückstandswassers.

Das filtrirte Rückstandswasser hatte eine schwach gelbe Farbe, und einen höchst unangenehm bittersalzigen Geschmack und reagirte alkalisch.

Das Wasser hinterliess beim Abdampfen einen stark alkalischen braunen Rückstand. Beim Glühen schwärzt er sich und entwickelt ammoniakalische und nach verbrannten Horn riechende Dämpfe. Nach sehr langen Glühen resultirt eine schwach gelblich gefärbte Asche.

10.000 Theile Wasser ergaben 13.175 Theile Rückstand. Derselbe verlor beim Glühen 2.480, so dass an Mineralsubstanzen 10.695 Theile

zurückblieben. Das Wasser enthielt grosse Mengen Chlor und Kali neben salpetrigsauren Salzen, wodurch die Verunreinigung mit faulenden thierischen Auswurfstoffen bekundet wurde.

Wurde das filtrirte Rückstandswasser mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, so entstand ein starker schmutzig weisser Niederschlag, welcher sich rasch zu Boden setzte.

Der Bleiniederschlag wurde abfiltrirt, mit destillirtem Wasser gewaschen, mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron zum Sieden erhitzt und heiss filtrirt. Das Filtrat wurde zur Trockene im Wasserbade eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure und schwefelfreiem, reinen, metallischen Zink versetzt. Nach einigen Secunden entwickelte sich der Geruch nach Schwefelwasserstoff. Das Gas schwärzte sofort Filtrirpapier, welches mit Bleizuckerlösung imprägnirt war, vollständig.

Selbstverständlich war das Zink auf einen Schwefelgehalt vorher sorgfältig mit negativem Resultat geprüft worden.

Das Auftreten des Schwefelwasserstoffs macht es sehr wahrscheinlich, dass das Rheinwasser auch schwefelig- oder unterschwefeligsaurer Salze enthält, über deren Ursprung jedoch vorläufig nichts Sicheres angegeben werden kann.

Aus diesen Resultaten geht klar hervor, dass der Rheinstrom unterhalb Cöln eine sehr starke Verunreinigung durch giftige und der Gesundheit schädliche Stoffe erfahren hat.

## II. Nachweis der Verunreinigung eines Brunnenwassers durch Gas- oder Theerwasser.

Die Verunreinigung von Brunnen durch Gas- oder Theerwasser ist eine nicht sehr seltene. Besonders sind die Brunnen der nächsten Umgebung von Gasfabriken häufig derselben ausgesetzt. Aber auch Brunnen in bedeutender Entfernung können, wenn die Bodenverhältnisse günstig sind, eine derartige Verunreinigung erfahren.

In einem concreten Falle (in Creuznach) waren mehrere Brunnen in unmittelbarer Nachbarschaft der Gasfabrik, angeblich durch unterirdischen Zufluss von Gas- oder Theerwasser verdorben worden, und der Eigenthümer war gegen die Fabrik klagbar geworden, wurde jedoch mit seiner Klage abgewiesen, weil die von dem Gerichte ernannten Sachverständigen die in dem Gas- oder Theerwasser enthaltenen präexistirenden Verbindungen in den fraglichen Brunnenwässern nicht nachweisen konnten und eine Mischung dieser Brunnenwässer direct mit geringen Mengen des Gas- oder Theerwassers der Gasfabrik alle Reactionen gab, die durch die im Theerwasser enthaltenen Verbindungen nothwendig eintreten müssten.

Die Sachverständigen hatten somit den Veränderungen, welche das Gaswasser durch die Filtration durch das Erdreich erleiden musste, keine Rechnung getragen.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass Gaswasser, welches stets Schwefelammonium enthält, durch eine einige Fuss dicke Erdschicht filtrirt, keine Spur von Schwefelammonium mehr enthält, und das Ammonium nun an Kohlensäure, Schwefelsäure und Unterschwefeligsäure gebunden auftritt. (Abgesehen vom Chlorammonium, welches stets in Gaswasser als solches enthalten ist.)

Diese Ammoniaksalze bedingen in zweiter Linie eine bedeutende Aufnahme der in keinem Boden fehlenden Magnesia.

Die empyreumatischen Substanzen des Theerwassers werden fast immer von dem Erdreich zurückgehalten, so dass der Geruch nach Theerwasser nicht mehr auftritt.

Ist der Brunnen sehr weit von der Quelle der Verunreinigung entfernt, so kann auch ein Theil des Ammoniaks während der Filtration durch den Boden in salpetrige Säure umgewandelt werden.

Man hat also zur Feststellung einer Verunreinigung durch Gas- oder Theerwasser ausser auf den Ammoniakgehalt des fraglichen Wassers, noch auf einen hohen Gehalt an Magnesia und salpetriger Säure sein Augenmerk zu richten, und namentlich das Vorhandensein von unterschwefeligsäuren Salzen zu constatiren.

Die fraglichen Brunnenwässer wurden nach dem abschlägigen Bescheid des betreffenden Gerichts mir von dem Eigenthümer zur Untersuchung übersandt.

Die Wässer zeigten alle ausser einem nicht unerheblichen Ammoniakgehalt, einen bedeutenden Gehalt an Magnesia und salpetriger Säure. Schliesslich wurde auch in denselben unterschwefeligsäure Verbindungen nachgewiesen und die Verunreinigung durch Gas- oder Theerwasser mit Bestimmtheit constatirt.

Zum Nachweis der unterschwefeligsäuren Verbindungen wurde 1 Liter des fraglichen Wassers mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, und der gebildete weisse Niederschlag abfiltrirt und mit destillirtem Wasser ausgewaschen.

Der Niederschlag wurde nun mit einer Auflösung von kohlen-saurem Natron gekocht und heiss filtrirt, das Filtrat bis fast zur Trockene eingedampft.

Es wurde nun in einem Probecylinder reines (schwefelfreies) Zink mit verdünnter Salzsäure übergossen, und das sich entbindende Gas mit Bleipapier auf Schwefelwasserstoff geprüft. Es trat jedoch keine Reaction ein. Brachte man nun einen Tropfen des oben angeführten concentrirten Filtrats zu der Wasserstoffquelle, so trat nach einiger Zeit deutlich der Geruch nach Schwefelwasserstoff auf, und

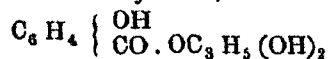
das Bleipapier wurde stark braun und zuletzt bei einem grösseren Zusatz schwarz gefärbt.

Die Fällung der unterschwefeligen Säure durch Blei ist unumgänglich nöthig um die salpetrige Säure zu entfernen, weil sie das Auftreten des Schwefelwasserstoffs verhindern würde.

Cöln, 1. October 1877.

456. Christian Göttig: Ueber einen neuen Aether des Glycerins. (Eingegangen am 13. Octbr.; verl. in d. Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Bei einer Untersuchung über die Theorie der Bildung zusammengesetzter Aether, die mich augenblicklich noch beschäftigt, habe ich einen neuen Säureäther des Glycerins, den Salicylsäureglycerinäther



dargestellt und untersucht. — Ich erlaube mir, die Resultate der Gesellschaft im Folgenden kurz zu unterbreiten.

I. Darstellung des Salicylsäureglycerinäthers.

Zur Darstellung des oben bezeichneten Aethers wurde reine, krystallisirte Salicylsäure<sup>1)</sup> in auf 100° C. erwärmtem Glycerin bis zur Sättigung des letzteren aufgelöst und in diese durch siedendes Wasser erwärmte Lösung anhaltend trockenes Salzsäuregas geleitet. Hierbei färbte sich die zuerst klare Lösung etwas gelb und nach kurzer Zeit sammelten sich ölartige, bräunliche Kügelchen auf den Boden des Kolbens an, die sich allmählich vermehrten, so dass nach dreitägigem Einleiten der grösste Theil der in dem Glycerin aufgelösten Salicylsäure an der Bildung des abgeschiedenen Körpers Theil genommen hatte, was sowohl aus der Gewichtsmenge der gewonnenen Substanz, wie auch daraus hervorging, dass nach dem Erkalten der mit Salzsäure behandelten, gesättigten Lösung der Salicylsäure sich von diesem letzteren Körper nichts mehr ausschied, während derselbe in Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur nur in geringer Menge löslich ist.

Die auf dem Boden des Kolbens angehäuften ölige Masse wurde von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und durch häufiges Waschen mit Wasser von etwa anhaftender Salzsäure oder beigemischtem Glycerin befreit. — Die auf diese Weise gereinigte, im Vacuum über Schwefelsäure vollständig getrocknete, bräunlich gefärbte Substanz liess sich bei gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt destilliren, auch stellte sich heraus, dass sie nur in geringer Menge mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Es war desshalb zweckmässig eine andere Reinigungsmethode anzuwenden, welche sich durch die Eigenschaft des

<sup>1)</sup> Aus der Fabrik des Herrn Dr. von Heyden in Dresden.

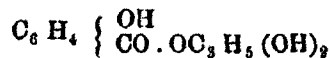
Aethers, im luftverdünnten Raume ohne Zersetzung zu sieden, ergab. Das durch Destillation im Vacuum gewonnene, vollständig farblose und klare Produkt wurde analysirt.

Die Analyse gab Resultate, die der Zusammensetzung des Salicylsäureglycerinäthers entsprechen:

1) Aus 0.215 Gr. Substanz erhielt ich 0.443 Gr. CO<sub>2</sub> und 0.114 Gr. H<sub>2</sub>O und

2) Aus 0.191 Gr. Substanz, 0.394 Gr. CO<sub>2</sub> und 0.103 Gr. H<sub>2</sub>O.

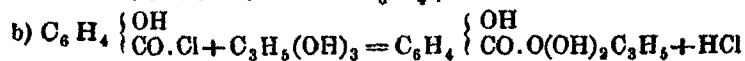
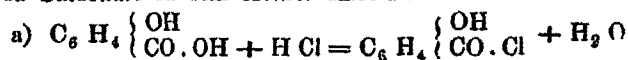
Die Formel



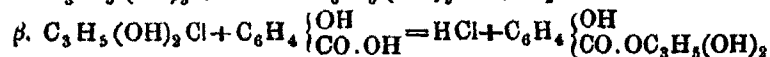
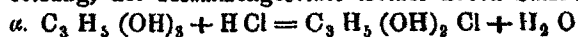
verlangt:

	Berechnet.		Gefunden.	
C <sub>10</sub>	120	56.60	56.19	56.25
H <sub>12</sub>	12	5.66	5.88	5.98
O <sub>5</sub>	80	37.73	—	—

Die Bildung des Salicylsäureglycerinäthers und der zusammengesetzten Aether überhaupt nach der hier beschriebenen Methode lässt sich auf zweierlei Weise erklären. Entweder nach der Ansicht von Friedel<sup>1)</sup> in der Art, dass sich zuerst das Chlorid des Säurerestes bildet, welches sich mit dem betreffenden Alkohol unter Abspaltung von Salzsäure zu dem Aether umsetzt:



oder, wie ich es nach später mitzutheilenden Versuchen für wahrscheinlicher halte, dass sich, durch die zugleich chlorirende und wasserabspaltende Wirkung der Salzsäure, zunächst das Chlorid des Alkoholrestes bildet, aus welchem mit der Säure, durch wechselseitige Zersetzung, der zusammengesetzte Aether neben Salzsäure entsteht:



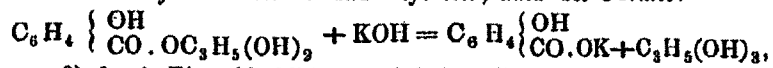
Die Darstellung des Salicylsäureglycerinäthers nach der Methode von Bertholet,<sup>2)</sup> welcher Fettsäureäther des Glycerins durch anhaltendes Erhitzen dieses Körpers mit den Säuren erhielt, ist mir bis jetzt nicht gelungen. Das im zugeschmolzenen Glasrohre bei 100° C. etwa 50 Stunden lang erhitzte Gemisch von Glycerin und Salicylsäure hatte sich etwas braun gefärbt, ohne dass jedoch durch abgeschiedene Substanz die Anwesenheit des Aethers sicher darin nachzuweisen war.

<sup>1)</sup> Diese Berichte II, S. 318 und S. 18.

<sup>2)</sup> Annalen d. Chem. und Pharm. LXXXVIII, S. 304, ebendas. XCII, S. 301 und ebendas. LXXX, S. 312.

## II. Reactionen des Salicylsäureglycerinäthers.

1) Beim Erhitzen mit Alkalien zerfällt der Salicylsäureglycerinäther in salicylsaures Alkali und Glycerin, nach der Formel:



2) durch Eisenchloridlösung wird derselbe violett gefärbt.

## III. Eigenschaften des Salicylsäureglycerinäthers.

Der Salicylsäureäther des Glycerins ist eine farblose und fast geruchlose, in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0.13655. Er zeigt bei gewöhnlicher Temperatur syrupartige Consistenz, wird beim Erwärmen dünnflüssig und siedet bei normalem Luftdruck nicht ohne Zersetzung. Im Vacuum lässt er sich unzersetzt bei constanter Temperatur destilliren und ist auch mit Wasserdämpfen flüchtig. Bei der vorläufigen optischen Untersuchung des Salicylsäureglycerinäthers im Hohlprisma, zeigte sich, dass derselbe ein bedeutendes Dispersionsvermögen besitzt.

### 457. Alex. Naumann: Ueber Destillation von Terpentinöl und Kohlenstofftetrachlorid durch eingeleiteten Wasserdampf.

(Eingegangen am 14. October; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Der im vorletzten Heft<sup>1)</sup> beschriebenen Untersuchungsweise wurden zunächst noch Terpentinöl und Kohlenstofftetrachlorid, welches letzteres specifisch schwerer ist als Wasser, unterworfen. Für die mit II bezeichneten Beobachtungsreihen wurde statt des früher a. a. O. beschriebenen Siedegeßasses I ein entsprechendes von kleineren Dimensionen angewandt, dessen Höhe bis zum Stopfen im Ganzen 310 Mm. und über der Mündung des Wasserdampfleitungsrohres 275 Mm. betrug, während der Hals unten am kegelförmigen Raum einen Durchmesser von 25 Mm. und oben von 35 Mm. besass und bis zum Stopfen 215 Mm. lang war. Beide Apparate lieferten übereinstimmende Ergebnisse.

#### Terpentinöl und Wasser.

Das angewandte Terpentinöl besass bei 20° das spec. Gewicht 0.8827, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, und destillirte zwischen 158° und 164°, vorwiegend aber bei 160° während das Barometer 748 Mm. (undred.) zeigte.

Zur näheren Erforschung der Bedingungen des Ueberschusses der Temperatur des Dampfgemenges über diejenige des Flüssigkeitsgemenges wurde die Dampftemperatur bei den in

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1421.

nachstehender Tabelle aufgeführten Versuchen 3 und 4 in verschieden abgeänderter Weise beobachtet. Bei Versuch 3 war das Thermometer durch ein in den Dampfraum eingeschobenes Glasrohr gesteckt, so dass die Temperatur durch Verschiebung des Thermometers im Dampf innerhalb des Glasrohrs, im Dampfraum unterhalb desselben und noch weiter unten in der Flüssigkeit gemessen werden konnte. Die beiden Dampftemperaturen stimmten überein. Bei Versuch 4 befand sich das Thermometer in einem unten geschlossenen starken Reagensrohr und war also von der unmittelbaren Berührung mit dem Dampf abgeschlossen, dessen Temperatur erst durch Vermittelung von Glas und Luft ihm übertragen wurde; ein zweites Thermometer tauchte in die Flüssigkeit. Es zeigten sich unter diesen abgeänderten Bedingungen die nämlichen Unterschiede zwischen den Temperaturen des Dampf- und des Flüssigkeitsgemenges wie bei dem gewöhnlichen Beobachtungsverfahren.

Versuchs- Nummer	Barome- terstand (unred.) Mm.	Temperatur		H ö h e		Ueber- destillir- te Flüssig- keit Cc.	Dauer Min.	Auf 100 Cc. CCl <sub>4</sub> kommen Wasser Cc.
		der Flüssig- keit im Mittel	des Dampfs	des Dampfraums Mm.	der Flüssigkeit Mm.			
II. 1.	748	—	94.6°	225—230	(50—45)	108	15	71.1
II. 2.	744.5	93°	94.7°	175 u. 60 <sup>1)</sup>	(100 u. 215)	97	30	70.8
I. 3.	748.5	93.5°	95° <sup>1)</sup>	200	(75)	—	lange	68
I. 4.	—	93.2°	94.8° <sup>2)</sup>	—	—	177	30	74.2

Für Terpentinöl und Wasser übertrifft demnach die Dampftemperatur um 1.6° diejenige der Flüssigkeit und auf 100 Volume Terpentinöl destilliren im Mittel 71 Volume Wasser.

#### Kohlenstofftetrachlorid und Wasser.

Das angewandte Kohlenstofftetrachlorid besass bei 20° das spec. Gewicht 1.599, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, und siedete bei 76.1° bei einem Barometerstand von 749 Mm. (unred.).

Ver- suchs- Nummer	Barome- terstand (unred.) Mm.	Temperatur		H ö h e		Ueber- destillir- te Flüssig- keit Cc.	Dauer Min.	Auf 100 Cc. CCl <sub>4</sub> kommen Wasser Cc.
		der Flüssig- keit im Mittel	des Dampfs	des Dampfraums Mm.	der Flüssigkeit Mm.			
I. 1.	747	65.7°	66.6°	65—135	(225—105)	98.6	31	6.5
I. 2.	748.5	65.7	66.8	90—170	(200—220)	102.3	46	6.6
I. 3.	748.5	65.7	66.8	170—225	(220—65)	79	kurz	6.7
I. 4.	748.5	—	66.7—68.2°	225—245	(65—45)	156	"	7.3

<sup>1)</sup> Nach 8 Min. wurde weiteres Terpentinöl zugegossen.

<sup>2)</sup> Siehe die der Tabelle vorausgeschickte Bemerkung.



Nach 3 und 4 nimmt die übergehende Wassermenge zu, wenn bei so rascher Destillation, dass die Flüssigkeit in continuirlichem Strahl überläuft, die Kohlenstofftetrachloridschicht über der Rohrmündung auf 65 bis 45 Mm. herabgesunken ist, während gleichzeitig die Temperatur steigt.

Für Kohlenstofftetrachlorid und Wasser übertrifft die Dampftemperatur um  $1.0^{\circ}$  diejenige der Flüssigkeit und auf 100 Volume Kohlenstofftetrachlorid destilliren im Mittel 6.6 Volume Wasser.

Sonach zeigt das in Wasser untersinkende Kohlenstofftetrachlorid die gleichen allgemeineren Regelmässigkeiten bei der Destillation durch eingeleiteten Wasserdampf wie die auf Wasserschwimmenden Flüssigkeiten Benzol, Toluol, Xylol und Terpentinöl. Für jedes der untersuchten Gemenge mit Wasser ergibt sich eine constante, unterhalb derjenigen des niederst siedenden Bestandtheils liegende Siedetemperatur sowie ein constantes Mengenverhältniss den beiden überdestillirenden Gemengetheile, vorausgesetzt, dass die über dem eintretenden Wasserdampf befindliche Flüssigkeitsschicht bei mässig rascher Destillation nicht unter 50 Mm. beträgt; dabei übersteigt die Temperatur des Dampfgemenges beträchtlich diejenige des Flüssigkeitsgemenges.

In allen bis jetzt beobachteten Fällen besteht eine sehr einfache Beziehung zwischen den Mengen der überdestillirenden Gemengtheile und ihren Dampfspannungen bei der Siedetemperatur. Erweist sich dieselbe durch die im Gange befindliche Prüfung hochsiedender und spec. schwerer Körper von hohem Molekulargewicht als allgemeingiltig, so gestaltet sich das angewandte Versuchsverfahren zu einer neuen Methode der Molekulargewichtsbestimmung, die insbesondere für solche Körper anzuwenden wäre, welche für sich nicht unzersetzt siedend, wenn sie nur bei irgend welcher niederen Temperatur eine merkliche Dampfspannung zeigen. Ich verschiebe die bezügliche Darlegung bis zur Vollendung der angedeuteten Untersuchungen.

Giessen, 12. October 1877.

#### 458. E. Schunck und H. Roemer: Zur Kenntniss des Flavopurpurins.

(Eingegangen am 25. October; verl. in der Sitzung von Hr. C. Liebermann.)

Als wir das Flavopurpurin beschrieben,<sup>1)</sup> zeigten wir, dass sich dasselbe in mehr als einer seiner Reactionen von dem ihm nahestehenden Isopurpurin<sup>2)</sup> unterscheidet. Dasselbe ist der Fall bei den

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 678.

<sup>2)</sup> Wir wollen fernerhin das Trioxyanthrachinon aus Isoanthraflavinsäure, welches von Auerbach zuerst beobachtet und dann von Perkin näher untersucht worden ist, anlehnend an Herrn Liebermann Isopurpurin nennen.

Derivaten; die Darstellung und Eigenschaften einiger derselben lassen wir hier folgen.

#### Acetylverbindungen. Diacetylflavopurpurin.

Kocht man Flavopurpurin mit Essigsäurehydrid am Rückflusskühler, so löst sich nach kurzer Zeit alles auf. Beim Erkalten gerstet die Lösung zu einem Brei von goldgelben Blättchen. Dieselben sind schwer löslich in Eisessig, noch schwerer in Alkohol; nach mehrmaligen Umkrystallisiren aus ersterem Lösungsmittel hat die Verbindung den Schmelzpunkt  $238^{\circ}$ . Sie wird leicht von verdünnter Kalilauge, Soda oder Ammoniak zersetzt. Bei  $125^{\circ}$  beginnt sie zu sublimiren. Die Analyse zeigt, dass sich eine Diacetylverbindung gebildet hatte.

	Berechnet für	Gefunden.
	$C_{14}H_8(C_2H_3O)_2O_5$ .	
C	63.53	63.48
H	3.53	3.67

#### Triacetylflavopurpurin.

In den Mutterlaugen der Diacetverbindung findet sich eine Substanz von bedeutend niedrigerem Schmelzpunkt. Dieselbe kann man darstellen, indem man das Diacetylflavopurpurin oder Flavopurpurin längere Zeit mit Essigsäureanhydrid kocht, oder noch besser, indem man auf  $180-200^{\circ}$  erhitzt. Sie ist in Eisessig ungleich löslicher als die Diverbindung und krystallisirt in schwefelgelben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei  $195-196^{\circ}$  liegt. Von kalter Kalilauge und Soda wird sie weder gelöst noch wird sie davon gefärbt, sie enthält also kein weiteres Phenolhydroxyl. Erst beim Kochen wird sie in ihre Generatoren zerlegt. Sie sublimirt bei circa  $150^{\circ}$ .

Die bei der Analyse gefundenen Zahlen stimmen mit denen die ein Triacetylflavopurpurin verlangt, überein.

	Berechnet für	Gefunden.
	$C_{14}H_8(C_2H_3O)_3O_5$ .	
C	62.82	62.77
H	3.67	3.96

Die Verbindung wird leicht von conc. Salpetersäure angegriffen. Triacetylflavopurpurin schmilzt nach Perkin bei  $220-222^{\circ}$ .

#### Dibenzoylflavopurpurin.

Kochendes Benzoylchlorid wirkt leicht auf Flavopurpurin ein. Die Lösung wird tief braun gefärbt und bald undurchsichtig. Man unterbricht dann die Einwirkung und kocht das Reactionsprodukt zu wiederholten Malen mit Wasser aus. Der Rückstand wird aus Eisessig umkrystallisirt bis man schliesslich kleine, sternförmig gruppirte Nadeln von blassgelber Farbe erhält, deren Schmelzpunkt bei  $208-210^{\circ}$

liegt. In Alkohol ist die Verbindung sehr schwer löslich. Die Analyse zeigt auf die Bildung der Dibenzoylverbindung hin.

	Berechnet für	Gefunden.
	$C_{14}H_8(C_7H_5O)_2O_6$ .	
C	72.41	72.48
H	3.45	3.73

#### Tribromflavopurpurin.

Kocht man Flavopurpurin in einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler, so tritt keine Reaction ein. (Purpurin wird sehr leicht dabei bromirt). Löst man dagegen Flavopurpurin in kochendem Eisessig und fügt Brom hinzu, so erhält man nach dem Erkalten prächtige, orangegelbe Nadeln, vom Schmelzpunkt  $284^{\circ}$ . Sie sind in Eisessig schwer löslich. Natronlauge nimmt sie mit einer Farbe auf, die näher dem Alizarin steht als die des Flavopurpurins. Die Lösung zeigt dieselben Bänder wie eine alkalische Alizarinlösung, jedoch schwächer. Beim Schmelzen, sowie Sublimiren tritt Zersetzung ein. Um leicht ein analysenreines Produkt zu erhalten und um öfteres Umkrystallisiren zu vermeiden, thut man am Besten die Behandlung mit Brom zu wiederholen.

	Berechnet für	Gefunden.
	$C_{14}H_8Br_3O_6$ .	
Br	48.68	48.40.

Wir wiesen schon früher darauf hin, dass das Purpurin nur 1 Brom, das Isopurpurin nur 2 Brom aufnimmt.

Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Flavopurpurin erhielten wir drei verschiedene Körper, beziehungsweise unlöslich, schwer und leicht löslich in Kalilauge, also auf eine Tri-, Di- und Monoäthylverbindung hindeutend. Jedoch lassen die erhaltenen Zahlen eine Wiederholung des Versuchs wünschen.

Ueber einige andere Derivate, besonders die Nitro-, Amido- und Reductionsprodukte werden wir später berichten.

Wir müssen noch einmal auf die Lösung des Flavo- und Isopurpurins in conc. Schwefelsäure zurückkommen, die wir im IX. Jahrgang S. 680 dieser Berichte erwähnten. Die dort angegebenen Farbenercheinungen treten bei einer mit etwas Salpetersäure verunreinigten Schwefelsäure auf.

Gegen reine Schwefelsäure verhalten sich die beiden Purpurine grade umgekehrt, das Flavopurpurin löst sich in derselben mit rothvioletter, das Isopurpurin mit rothbrauner Farbe auf. Auusserst geringe Mengen Salpetersäure bringen diesen Unterschied hervor.

Manchester, 10. October 1877.

## 459. Alexander Classen: Entgegnung.

(Eingegangen am 14. October; vorl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Bei Durchsicht der in Heft 13 von mir gemachten Mittheilung<sup>1)</sup> wird man wohl kaum die Ueberzeugung gewinnen können, dass ich die Absicht hatte, das von Hrn. Wöhler in No. 6 vorgeschlagene Verfahren zu tadeln; ich habe nur ganz gelegentlich bemerkt, dass sich dieses Verfahren nicht zur quantitativen Abscheidung von Kobalt und Nickel eigne. Hr. Wöhler sagt nun in der im vorigen Hefte enthaltenen Berichtigung, dass sein Verfahren nur die Reindarstellung und nicht die quantitative Abscheidung von Kobalt und Nickel bezwecke. Ich habe die Mittheilung des Hrn. Wöhler nur so auffassen können, dass es sich um ein analytisches Verfahren zur raschen Abscheidung von Kobalt und Nickel in Erzen, bei Gegenwart von Arsen, Eisen u. s. w. handle, denn es heisst S. 546, eingangs wörtlich: Den bekannten Methoden, Arsen von Nickel zu scheiden, kann noch die folgende hinzugefügt werden u. s. w. Hr. Wöhler sagt in seiner Berichtigung ferner, dass sich seine Mittheilung nur auf Trennung des Arsens von Kobalt und Nickel bezöge, von einer Trennung des Eisens von diesen Metallen sei kein Wort gesagt. Die betreffende Notiz enthält aber wörtlich: Hierbei werden beide Metalle (nämlich Kobalt und Nickel) in Oxalate verwandelt, während alle Arsensäure getrennt wird und nebst dem Eisenoxyd in Lösung geht.

Aachen, October 1877.

## 460. G. Lunge und F. Salathe: Ueber die Bildung von Schwefelsäure-Anhydrid beim Rösten von Schwefelkies.

(Eingegangen im September.)

Das Auftreten von Schwefelsäureanhydrid bei der Röstung von Pyriten ist schon längst bekannt, und erscheint es daher unnöthig die sämtliche Literatur über diesen Gegenstand hier anzugeben. Der wichtigste Theil derselben ist namentlich von Bode (Dingler's Journal CCXVIII, 322) besprochen worden. Quantitative Untersuchungen über diesen Gegenstand scheinen jedoch nicht in grosser Anzahl zu existiren. Zuerst wäre Fortmann zu erwähnen (Dingler's Journal CLXXXVII, 155), welcher jedoch nur zwei „vorläufige“ Versuche veröffentlicht, welchen die versprochene Ausdehnung nicht gefolgt zu sein scheint. Fortmann, welcher Pyrit im Kleinen in

<sup>1)</sup> Quantitative Bestimmung von Mangan, Kobalt, Nickel und Zink durch Fällung als Oxalate.

einer Verbrennungsröhre röstete und die Gase durch Aetznatron absorbierte, fand das überraschende Ergebnis, dass in dem einen Falle die als Schwefeltrioxyd auftretende Menge Schwefel nahezu viermal, in dem anderen Falle ein und zwei Drittel mal so viel betrug, als die als Schwefeldioxyd auftretende. Seine Resultate sind gerade wegen ihrer auffälligen Nichtübereinstimmung mit der täglichen Praxis wenig beachtet worden, und E. Kopp (Bull. Soc. Chim. IX, 65) macht auch schon darauf aufmerksam, dass feuchtes Natriumsulfit begierig Sauerstoff absorbiert und dadurch in Sulfat übergeht, dass also das von Fortmann angewendete Absorptionsmittel zu Irrthümern führen musste.

Dieselbe Frage ist von Scheurer-Kestner aufgenommen worden (Bull. Soc. Chim. XXIII, 437), aber nicht durch Versuche im kleinen Maassstabe, sondern durch Beobachtungen an Pyritöfen selbst; aus dem Sauerstoffdeficit der Röstgase im Vergleich zu demjenigen Sauerstoffgehalt, welchen man aus der vorhandenen schwefligen Säure n. s. w. berechnen kann, schliesst er (Dingler's Journal CCXIX, 517), dass von dem Schwefel des Pyrites bei der Röstung im Grossen 65.5 pCt. als schweflige Säure, 32.5 pCt. als Schwefelsäure und 2.0 als Ferrisulfat in den Abbränden aufträte. Er giebt übrigens zu, dass er bei directen Bestimmungen nur 2—3 pCt., statt der 32.5 pCt. erhalten habe, ohne den Grund dieser ganz auffallenden Verschiedenheit erklären zu können.

Die bedeutenden im vorigen entwickelten Widersprüche schienen dazu aufzufordern, einen für die Praxis der Schwefelsäurefabrication so wichtigen Gegenstand einer neuen Untersuchung zu unterziehen, was wir denn auch unternahmen, nachdem Herr Scheurer-Kestner auf Anfrage bereitwilligst Verzicht darauf geleistet hatte, diese Untersuchung für sich zu reserviren. Wir mussten übrigens wiederum im kleinen Maassstabe, wie Fortmann, operiren, und lag es uns hauptsächlich ob eine Versuchsmethode zu wählen, welche uns nicht zu irrthümlichen Schlüssen verleiten konnte.

Es schien das Nächstliegende zu sein, wie es auch u. A. Scheurer-Kestner gethan hat, die Gase durch eine Lösung von Chlorbarium zu leiten, um daselbst die Schwefelsäure zurückzuhalten; wenn man die Lösung stark sauer machte und heiss erhielt, so durfte man hoffen, dass die schweflige Säure nicht daselbst, sondern erst in einem darauf folgenden Gefäss absorbiert und besonders bestimmt werden könnte. Die Gefahr lag aber immer vor, dass bei der leichten Oxydirbarkeit der schwefligen Säure und ihrer Salze in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff auch diese Absorptionsmethode eine Fehlerquelle enthalten könnte, und eine Reihe von Versuchen bewiesen denn auch die Richtigkeit dieser Voraussetzung auf das Bestimmteste. Reines Schwefeldioxyd, dargestellt aus völlig schwefelsäurefreiem Natrium-

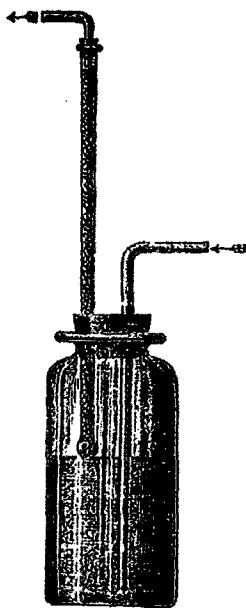
sulfit mit reiner Salzsäure, gemengt mit etwa 5 Volum Luft, brachte in angesäuerter Chlorbariumlösung sowohl in der Hitze als in der Kälte einen Niederschlag von  $BaSO_4$  hervor, die Gasmischung mochte kalt angewendet oder vorher durch ein erhitztes Glasrohr geleitet werden. Dieses Resultat steht in directem Widerspruche mit der Angabe von Scheurer-Kestner, dass ein Gemisch von  $SO_2$  und 2 Vol. Luft, durch ein zur Rothgluth erhitztes Platinrohr geleitet, eine hinten vorgeschlagene Lösung von Chlorbarium nicht getrübt habe. Aber folgender Versuch, welchen wir mehrfach anstellten, scheint jedweden Verdacht einer Selbstäuscheidung vollständig auszuschliessen und mit aller Strictheit zu beweisen, dass die Absorption durch Chlorbarium bei der Analyse von Pyritröstgasen unthunlich ist. Es wurde reine  $SO_2$  durch Chlorbariumlösung geleitet, nachdem aus dem ganzen Apparate die Luft durch Wasserdampf verdrängt worden war. An das Verbindungsrohr war ein Schenkel angeschmolzen, welcher durch Kautschukverbindung und Quetschhahn mit einem Luftgasometer communicirte. So lange der Quetschhahn geschlossen war, trat in der Chlorbariumlösung nicht die geringste Trübung ein; sowie aber der Lufthahn geöffnet wurde, entstand fast momentan ein Niederschlag von  $BaSO_4$ .

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass man zur Untersuchung der Pyritröstgase eine Methode wählen muss, bei welcher der schwefligen Säure keine Gelegenheit gegeben ist, sich auf Kosten des Luftsauerstoffs höher zu oxydiren, und das zweckmässigste sich darbietende Mittel war dies, die schweflige Säure auf Kosten eines in bekannter Menge anwesenden Oxydationsmittels höher zu oxydiren, und den nicht verbrauchten Antheil des letzteren zurückzubestimmen; dann musste die Luft unschädlich sein. Das bequemste Oxydationsmittel für diesen Zweck ist wohl Jodlösung, welche ja auch regelmässig zur Bestimmung der schwefligen Säure in den Pyritgasen nach der Reich'schen Methode angewendet wird, und welche sich somit von selbst darzubieten schien.

Man konnte dann in der resultirenden Lösung die gesammte vorhandene Schwefelsäure durch Chlorbarium gewichtsanalytisch bestimmen, und durch Abziehen des dem verschwundenen Jod entsprechenden musste man den schon als Schwefeltrioxyd bei der Röstung gebildeten Antheil finden. Auch Scheurer-Kestner hat, wie wir aus einer kurzen Notiz desselben (a. a. O. S. 441) erst nach Beendigung unserer Arbeit bemerkten, sich dieser Methode in einigen Fällen bedient und gerade damit sehr niedrige Verhältnisszahlen für  $SO_2$  gefunden. Uebrigens hätten wir, auch wenn wir dies früher bemerkt hätten, uns der von uns angestellten Vorversuche nicht enthalten, um zu ermitteln, ob denn wirklich beim Einleiten eines Gemenges von  $SO_2$  und Luft in Jodlösung die erstere ausschliesslich auf Kosten des Jods

oxydirt wird. Wir leiteten in mit Stärkelösung versetzte Zehntel-Normal-Jodlösung das Gemisch von reiner  $\text{SO}_2$  mit 5 Vol. Luft ein und unterbrachen im Moment der Entfärbung der Flüssigkeit den Gasstrom, was sich ebenso genau, wie bei dem Reich'schen Verfahren, thun lässt. In der entfärbten Jodlösung wurde nunmehr die durch Oxydation der  $\text{SO}_2$  entstandene  $\text{SO}_4\text{H}_2$  bestimmt und mit der angewendeten Menge von Jod verglichen. Angewendet wurden 150 Cc. Jodlösung, welche (da sie ein wenig zu stark war) = 152.2 Cc. Arsenlösung und somit 0.2435 Gr. S als  $\text{SO}_2$  entsprachen. Gefunden wurden in zwei Versuchen 0.2444 resp. 0.2429 Gr. S (nämlich 1.7801 resp. 1.7688 Gr.  $\text{BaSO}_4$ ), was also beweist, dass die Methode völlig genau ist und dass in der That auf diesem Wege sämtliche  $\text{SO}_2$  auf Kosten des Jods, nicht des Luftsauerstoffs, oxydirt wird.

Es wurde daher diese Methode bei der Ausführung der Versuche gewählt, weil hier gar keine Fehlerquellen vorzuliegen scheinen. Um jedoch einer Schwierigkeit vorzubeugen, welche öfter bemerkt worden ist, dass nämlich das Schwefelsäure-Anhydrid weder von Wasser noch



von alkalischen Flüssigkeiten leicht vollständig absorbirt wird, wählten wir einen Absorptionsapparat, welcher eine viel grössere Berührung des Dampfes von  $\text{SO}_2$  mit der Flüssigkeit gewährt als gewöhnliche Absorptionsflaschen oder selbst Kugelhöhren, und einigermassen nach der Art des Kokesturmes für Salzsäure-Condensation wirkt. Es ist dies eine Reihe von Flaschen, wie sie beistehende Figur zeigt. Das Gas tritt durch ein bis auf den Boden der Flasche reichendes Glasrohr in vielen feinen Oeffnungen ein, zur besseren Vertheilung in der Flüssigkeit. Es tritt dann durch ein hohes und weites Glasrohr aus, welches unten zu einer Kugel aufgeblasen und daselbst mit einer Anzahl feiner Oeffnungen versehen ist; das Innere des Rohres ist mit Glasperlen oder nicht zu feinen Glasbrocken gefüllt. Man schiebt das Gasausführungsrohr bis gerade zum Niveau der Flüssigkeit nieder; es

wird dann stets ein Theil der letzteren durch den Gasstrom mit durch die feinen Oeffnungen in das Rohr gerissen, und es bildet sich dann mittelst der Glasstücke ein fortwährend erneuter Schaum von Gas und Flüssigkeit, in welchem die Gasblasen sich vielfach zertheilen und in innige Berührung mit der Flüssigkeit kommen. Das Ausführungsrohr sollte mindestens 30 Cm. hoch genommen werden, und auch dann

muss man noch nach Beginn des Einleitens zuweilen durch weiteres Herausziehen aus dem Kork sich davor schützen, dass nicht etwa der Inhalt übersteigt, indem die feinen Oeffnungen der unteren Kugel nicht das Gas und die Flüssigkeit gleichzeitig durchlassen wollen. Drei Flaschen dieser Art hinter einander wurden für jeden Versuch angewendet.

Zu den Versuchen wurde ein spanischer, etwas kupferhaltiger Pyrit angewendet, von derselben Art wie sie in England allgemein zur Fabrikation der Schwefelsäure dienen. Zwei Analysen davon ergaben einen Schwefelgehalt von 48.64 und 48.61 pCt. Dieser wurde sehr fein gepulvert, und eine genau gewogene Menge desselben in einem Porzellanschiffchen in ein böhmisches Verbrennungsrohr von 80 Cm. Länge etwa bis zur Mitte eingeführt. Das letztere war an einem Ende mit den erwähnten Absorptionsflaschen, am anderen Ende mit einem Gasometer in Verbindung, aus welchem getrocknete Luft durchgeleitet werden konnte. Dies geschah in ziemlich schnellem, aber regelmässigem Strome, während das Schiffchen mit dem Pyrit erst sehr gelinde, dann aber bis zur völligen Rothglut erhitzt wurde. Es treten sofort nach Beginn der Operation in der Röhre weisse Dämpfe auf, welche wohl nur  $\text{SO}_3$  sein konnten, wie es auch Fortmann bemerkt hat.<sup>1)</sup> Nachdem angenommen werden konnte, dass sämmtlicher Schwefel des Pyrits, so weit möglich, verbrannt sei, wurde die Erhitzung unterbrochen, aber noch einige Zeit Luft durch den Apparat geleitet, um sämmtliche Röstgase zur Absorption zu bringen.

In den Vorlagen wurde je 500 Cc. Jodlösung ( $\frac{1}{10}$  Normal) angewendet, von der der grösste Theil schon in der ersten Flasche, der Rest, mit viel Wasser verdünnt, in den zwei anderen Flaschen enthalten war. Zulezt wurden die Flüssigkeiten vereinigt, die Röhren und Flaschen nachgespült, auf 1 Liter gebracht und je zwei Portionen von 100 Cc. zur Rücktitrirung des Jods, je zwei von 250 Cc. zur Bestimmung der  $\text{SO}_4\text{H}_2$  benutzt. Resultate:

1. Versuch. Angewendet 1.5000 Pyrit mit 48.62 pCt. Schwefel = 0.7293 S.

Zurückgebraucht für je 100 Cc. : 19.8 — 19.7 im Mittel 19.75 Arsenlösung, entsprechend für das Ganze 0.6419 Gr. S.

Gesamtschwefel mit Chlorbarium bestimmt; für je 250 Cc. 1.2405 — 1.2515  $\text{BaSO}_4$ ; im Ganzen 0.6844 S.

Der Rückstand im Schiffchen wurde ebenfalls noch auf seinen Schwefelgehalt untersucht und darin gefunden 0.0250 pCt. S. Also im Ganzen:

<sup>1)</sup> Viel dickere Dämpfe zeigten sich in den Vorlagen, augenscheinlich von ausgetriebener Jodwasserstoffsäure stammend, wie mit Silbernitrat nachgewiesen wurde.



erhalten als SO <sub>2</sub>	0.6419 = 88.02 pCt. vom Schwefel d. Pyrits.
- - SO <sub>3</sub>	0.0423 = 5.80 - - - -
- im Rückstand	0.0250 = 3.43 - - - -
Verlust	0.0201 = 2.75 - - - -
	<u>0.7293</u> 100.00

Von dem überhaupt als Röstgase entwickelten und absorbirten Schwefel sind vorhanden gewesen 93.83 pCt. als SO<sub>2</sub> und 6.17 pCt. als SO<sub>3</sub>.

2. Versuch. Pyrit wie vorher. Gefunden: 100 Cc. brauchen zurück 19.1—19.0, im Mittel 19.05 Cc. Arsenlösung, entsprechend im Ganzen 0.6475 S. Für den Gesamtschwefel: 250 Cc. geben 1.2579—1.2594 Ba SO<sub>4</sub>, im Ganzen 0.6916 S. Daraus berechnet sich:

	Schwefel d. Pyrits	Schwefel d. Röstgase
erhalten als SO <sub>2</sub>	0.6475 = 88.78 pCt. = 93.63 pCt.	
- - SO <sub>3</sub>	0.0441 = 6.05 - = 6.37 -	
		<u>100.00</u> -

Rückstand und Verlust  $\frac{0.0377}{0.7293} = \frac{5.17}{100.00}$  pCt.

Es macht demnach bei diesen Versuchen der als Schwefelsäureanhydrid auftretende Schwefel etwas über 6 pCt. des gesammten in den Röstgasen enthaltenen Schwefels aus.

Um nun zu ermitteln, wie sich der Fall stellt, wenn die Röstgase eine Schicht von glühendem Eisenoxyd zu durchstreichen haben, wie es ein Theil derselben im Grossen allerdings zu thun hat, wurden in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre 50 Gr. von im Grossen erhaltenen Röstrückständen desselben Pyrits in Stücken von Erbsengröße eingeführt und in einem Luftstrome so lange geglüht, bis durchaus keine sauren Dämpfe mehr auftreten. Dann wurde das Schiffchen mit 1.5000 Gr. hinter den Rückständen eingeführt und wie vorher verfahren; die Gase mussten also die glühenden Abbrände passiren.

1. Versuch. 100 Cc. brauchen zurück 27.5—28.0, im Mittel 27.75 Arsenlösung; im Ganzen also 0.5780 Schwefel als SO<sub>2</sub>. Gesamtschwefel 250 Cc. = 1.2638—1.2670 Ba SO<sub>4</sub>; also = 0.6948. Mithin erhalten:

	Schwefel d. Pyrits	Schwefel d. Röstgase
S als SO <sub>2</sub>	0.5780 = 79.25 pCt. = 83.18 pCt.	
S - SO <sub>3</sub>	0.1168 = 16.02 - = 16.82 -	
		<u>100.00</u> -

Rückstand und Verlust  $\frac{0.0345}{0.7233} = \frac{4.73}{100.00}$  pCt.

2. Versuch. 100 Cc. brauchen zurück 29.8—30.0, im Mittel 29.9 Arsenlösung, also 0.5608 S als SO<sub>2</sub>. 250 Cc. geben 1.2487—1.2402 Ba SO<sub>4</sub>, also Gesamtschwefel = 0.6836. Mithin erhalten:

	Schwefel d. Pyrits	Schwefel d. Röstgase
S als SO <sub>2</sub> 0.5608	= 76.90 pCt.	= 82.00 pCt.
S - SO <sub>3</sub> 0.1228	= 16.84	= 18.00
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
	100.00 pCt.	

Rückstand u. Verlust  $\frac{0.0457}{0.7293} = \frac{6.26}{100.00}$

In diesen beiden Versuchen sind also 16.82 resp. 18.00 pCt. des Schwefels der Röstgase als SO<sub>3</sub> erhalten worden, gegenüber nur wenig über 6 pCt., wo kein Eisenoxyd vorgelegt war. Der Einfluss des letzteren, welcher schon längst bekannt ist und welchen auch Scheurer-Kestner hervorhebt, ist mithin sehr deutlich. Es ist aber zu bezweifeln, dass im Grossen ein erheblicher Theil der Röstgase verhältnissmässig eben so lange und mit einer so grossen Quantität von glühendem Eisenoxyd in Berührung kommt als bei unseren Versuchen; im Pyritofen brennt fast nur die oberste Schicht und die Gase werden schnell abgesaugt, so dass sie keine tiefe Schicht glühenden Eisenoxydes zu durchstreichen haben. Es wäre sehr zu wünschen, dass solche Beobachter, welche in der Lage sind, an Fabrications-Apparaten arbeiten zu können, die Röstgase in der oben angegebenen Weise auf SO<sub>3</sub> direct untersuchten, und zu gleicher Zeit den Sauerstoff in denselben nicht mit Pyrogallat, sondern auf eudiometrischem Wege bestimmten; alsdann würde aller Wahrscheinlichkeit nach die noch immer vorhandene grosse Divergenz zwischen den Resultaten der Sauerstoffbestimmung und der directen Bestimmung der SO<sub>3</sub> ganz oder grösstentheils verschwinden. Die Absorption des Sauerstoffs durch Pyrogallat ist keinesfalls eine so genaue Operation wie die eudiometrische Analyse und wenn auch die erstere Methode für technische Zwecke genau genug ist und oftmals bei Gasanalysen selbst für wissenschaftliche Zwecke gebraucht werden muss, so sollte man doch die letztere vorziehen, wo es, wie hier, auf ein Procent sehr ankommt.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

#### 461. W. Stadel: Untersuchungen über Ketone der aromatischen Reihe.

(Mittheilungen aus dem neuen chem. Laboratorium der Universität Tübingen.)  
(Eingegangen am 8. September.)

##### I. Chloracetylbenzol.

Zur Darstellung des Chloracetylbenzols leitet man trocknes Chlorgas in raschem Strom in den Dampf siedenden Acetophenons und sorgt dafür, dass die sich entwickelnde Salzsäure rasch und ohne mit unverändertem Acetophenon in längere Berührung zu kommen entfernt wird. Zu dem Zweck erhitzt man das Acetophenon

in einer ziemlich kurzhalsigen Retorte, deren Hals man aufwärts richtet und mit einem Abflusskühler verbindet. Um reichliche Ausbeuten an Chloracetylbenzol zu erzielen ist es am rathsamsten zuerst nur so viel Chlorgas einzuleiten, als sich aus einer der angewandten Menge von Acetophenon gleichen Menge von Braunstein entwickeln lässt. Ist die Chlormischung verbraucht, so destillirt man die Reactionsmasse ab und behandelt das unter  $220^{\circ}$  übergehende wieder mit Chlor aus einer dem Gewichte des Destillates gleichen Menge Braunstein und so fort. Nach 3 bis 4-maliger Wiederholung dieser Operation ist das Acetophenon verbraucht; d. h. ganz in eine Masse verwandelt, welche mit Ausnahme sehr kleiner Mengen zwischen  $240$  und  $250^{\circ}$  siedet. Dieselbe ist flüssig und destillirt als eine farblose am Lichte rasch grün werdende Flüssigkeit, welche beim Abkühlen in einer Kältemischung vollkommen krystallinisch erstarrt, um bei gewöhnlicher Temperatur theilweise wieder flüssig zu werden. Bei einer Darstellung, welche Herr H. Götter so gefällig war vorzunehmen, wurden aus 300 Gr. Acetophenon 320 Gr. zwischen  $240$  und  $250^{\circ}$  siedenden Productes gewonnen. Zur weiteren Reinigung dieses Rohproductes ist es nicht vortheilhaft, dasselbe noch einmal zu destilliren, weil sich hierbei eine nicht unbeträchtliche Menge von Salzsäure entwickelt und stets im Retortenhals Wassertröpfchen sich zeigen, was beides auf eine Zersetzung hinweist. Dem entsprechend bleibt auch beim nochmaligen Destilliren ein nicht unerheblicher Rückstand bei  $250^{\circ}$  in der Retorte. Sehr vollständig kann man Chloracetylbenzol aus der Rohmasse dadurch gewinnen, dass man das erstarrt gewesene, bei gewöhnlicher Temperatur theilweise flüssig gewordene Product auf einem Trichter absaugt und das flüssig Bleibende alsdann in eine Kältemischung stellt, worin es nun nicht mehr vollständig erstarrt. Saugt man nun das noch flüssig Bleibende in der Kälte ab, so enthält die abgelaufene Flüssigkeit nur noch sehr wenig Chloracetylbenzol und die Krystalle sind vollkommen rein. Es ist durchaus überflüssig dieselben umzukrystallisiren. Aus den oben erwähnten 320 Gr. Rohproduct erhielt ich auf diese Weise nahezu 250 Gr. reinen Chloracetylbenzols, von den sogleich anzuführenden Eigenschaften.

Das Chloracetylbenzol ist vollkommen farblos, in dicken Krystallen zuweilen etwas gelblich; es bleibt am Lichte vollkommen unverändert (Präparate, die wochenlang offen, häufig dem directen Sonnenlichte exponirt, dagestanden hatte, waren vollkommen farblos geblieben). Von Alkohol, Aether, Benzol und derartigen Lösungsmitteln wird es sehr leicht aufgenommen; im Wasser ist es ganz unlöslich. Es schmilzt bei  $58$  bis  $59^{\circ}$  (nicht bei  $41^{\circ}$ , wie Graebe, der Entdecker des Chloracetylbenzols angibt) und siedet vollkommen unzersetzt bei  $244$  bis  $245^{\circ}$  (uncorr.). In reinem Zustand hat es einen

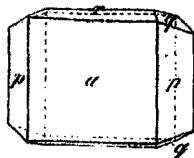
angenehm aromatischen Geruch, doch reizt sein Dampf in hohem Grade zu Thränen. Das Krystallisationsvermögen des Chloracetylbenzols ist sehr gross. Bei dem Erstarren geschmolzener Massen bilden sich zuweilen grosse, wohlausgebildete Krystalle. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt es sehr leicht und schön und erhielt ich einmal Krystalle von nicht unbeträchtlicher Grösse. Dieselben wurden im mineralogischen Institut der Herrn Prof. P. Groth in Strassburg gemessen und theilt mir Herr P. Friedländer über die Untersuchung Folgendes mit:

Krystallsystem rhombisch.

$$a : b : c = 0.9957 : 1 : 0.2135.$$

Beobachtete Formen:

$a = (100) \infty \bar{P} \infty$ ,  $p = (110) \infty P$ ,  $q = (101) \bar{P} \infty$ ,  $r = (021) 2\bar{P} \infty$ ; die Krystalle sind tafelförmig nach  $a$ , siehe Figur.



		Beobachtet.	Berechnet.
(110)	( $\bar{1}\bar{1}0$ )	89° 46'	—
(101)	( $\bar{1}01$ )	24 12	—
(110)	(101)	81 30	81° 27'
(021)	(110)	72 20 appr.	73 47.

Optische Axenebene  $(010) \infty \bar{P} \infty$ , Axe  $a$  erste Mittellinie; Winkel der Axen (in Oel) ungefähr 74°.

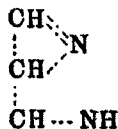
## II. Isoindol.

Die in einer früheren Mittheilung beschriebenen Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf Chloracetylbenzol sind neuerdings in grösserer Menge dargestellt worden. Das erste Produkt, welches (in sehr kleiner Menge) neben viel harzigen Zersetzungsprodukten beim Erhitzen von Chloracetylbenzol mit wässerigem Ammoniak entsteht, besitzt eine dem Indol aus Indigoblau gleiche procentische Zusammensetzung und, wie neuere Versuche wahrscheinlich gemacht haben, auch analoge Structur, wesshalb ich es der Kürze halber als Isoindol bezeichnen möchte. Das Isoindol ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und krystallisirt stets in Blättchen. In sehr schönen, wohl ausgebildeten Krystallen erhielt ich es beim sehr langsamen Abkühlen seiner Lösung in Essigsäureanhydrid. Die Krystalle bilden grosse dicke Tafeln (ca. 1 Mm. dick und  $\frac{3}{4}$  bis 1 Centim. lang und breit) von der Form eines Rhombus, sind schwach grünlich gelb gefärbt und zeigen geringe Fluorescenz. Das Isoindol schmilzt bei 194 bis 195° und zeigten diesen Schmelzpunkt Präparate verschiedener Darstellungen, einerlei ob die Produkte gefärbt oder farblos waren. Meist erhält man nämlich das Isoindol in schwach grünlich gefärbten Blättchen; einmal erhielt ich es in blauen Krystallen und neuerdings ist es mir



unzersetzt heraus. Moleküle mit doppelter Kohlenstoffbindung werden bekanntlich meist sehr leicht an der Stelle dieser Bindung zerrissen, wenn man sie der Einwirkung schmelzenden Kalis aussetzt.

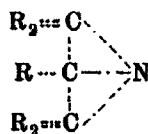
Ist sonach einiges Recht vorhanden, die Formel III dem Isoindol zuzuschreiben, so erscheint dasselbe als der Vertreter einer besonderen Körpergruppe, welche Wallach kürzlich prognosticirt und mit dem Namen Metanitrile belegt hat. Jedoch ist das Isoindol nicht der einzige bekannte Vertreter dieser Körperklasse. Wir können zweifellos dahin zählen das Indol und das kürzlich von O. Engler und J. anecke genauer beschriebene, von Kühne entdeckte Pseudoindol; ferner möchte auch das kürzlich von Wyss wieder aufgegriffene Glyoxalin, für welches derselbe die Formel



sehr wahrscheinlich gemacht hat, in diese Klasse gezählt werden.

Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Nitrilen zeigen die Metanitrile eine grosse Beständigkeit gegen Alkalien und von Isonitrilen unterscheiden sie sich durch ihre Resistenz den Säuren gegenüber. Wie ich schon früher gefunden und durch neue Versuche bestätigt habe, wird Isoindol durch rauchende Haloidsäure selbst beim starken Erhitzen nicht angegriffen.

Nachdem nunmehr Substanzen bekannt sind, welche Stickstoff mit drei Affinitäten an Kohlenstoff hängend, diesen an zwei direct mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen gebunden enthalten, muss es interessant sein, einen Körper darzustellen, welcher drei aneinander gebundene Kohlenstoffatome mit Stickstoff verbunden enthält; einen Körper nach der allgemeinen Formel



zusammengesetzt.

Eine genauere Untersuchung der gemeinschaftlich mit Rügheimer dargestellten, aus Chloracetylbenzol und ätherischem Ammoniak in der Kälte entstehenden Verbindungen hat, wegen der Uebersiedelung Rügheimer's nach Kiel noch nicht vorgenommen werden können. Sie wird jedoch in Bälde aufgenommen werden. Auch die mannigfachen Versuche, aus Chloracetylbenzol und substituirten Ammoniaken definirbare Verbindungen herzustellen, sind zum grössten Theil an der Schwierigkeit gescheitert, die darin liegt, dass Chloracetylbenzol bei niederer Temperatur nicht auf substituirte Ammoniake einwirkt und

beim Erhitzen mit diesen zum grössten Theile verharzt. Neuerdings ist es mir nun gelungen, aus dem Essigäther aus Chloracetylbenzol und o-Toluidin eine krystallisirende Verbindung darzustellen, worüber ich in Bälde berichten werde. Die Untersuchung der Einwirkung von Chloracetylbenzol auf Harnstoff, welche vor einiger Zeit signalisirt worden war, wurde vorläufig bei Seite gelegt, weil das Chloracetylbenzol nach so vielen anderen Seiten grösseres Interesse darzubieten schien und sich die Produkte doch nur unter Aufopferung einer ziemlich bedeutenden Quantität von dem immerhin werthvollen Chloracetylbenzol gewinnen lassen.

### III. Nitroprodukte des Benzophenons von H. Prätorius.

Ueber Nitrosubstitutionsprodukte des Benzophenons liegen Angaben vor von Laurent, Linnemann<sup>1)</sup> und Doer<sup>2)</sup>. Laurent hat Benzophenon direct nitriert; Linnemann behandelte Benzhydrol mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.53 und erhielt ein Dinitrobenzophenon, dessen Schmelzpunkt er zu 129° angiebt; der Körper krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Denselben Körper beschreibt Doer als das Oxydationsprodukt eines bei 183° schmelzenden Dinitrodiphenylmethans, ausserdem erwähnt Doer noch ein zweites bei 118° schmelzendes, aus Alkohol bald in Prismen, bald in Nadeln krystallisirendes, durch Oxydation aus einem bei 172° schmelzenden Dinitrodiphenylmethan entstehendes Dinitrobenzophenon.

Mit diesen Angaben im Widerspruch stehende Beobachtungen, welche ich beim ersten Versuch, Benzophenon zu nitriren, machte, waren die Veranlassung, dem Studium der nitrierten Benzophenone mehr Aufmerksamkeit zuzuwenden. Ich veranlasste daher Hrn. Heinrich Prätorius aus Breslau diese Arbeit in Angriff zu nehmen. Dass sich die Untersuchung auch auf die Nitrirungsprodukte des Benzhydrols und Diphenylmethans ausdehnte, ist begreiflich. Was bei der ersten Einwirkung mässig erwärmter concentrirter Salpetersäure auf Benzophenon der Hauptsache nach entsteht, ist festgestellt, ebenso ist die Untersuchung des Benzhydrols vorläufig abgeschlossen. Vorbehalten werden noch einige Mittheilungen über die Nitroprodukte aus Diphenylmethan, wozu die Versuche bereits gemacht, jedoch noch nicht vollständig abgeschlossen sind. Indem bezüglich der Details der einzelnen Versuche auf eine demnächst erscheinende ausführliche Abhandlung verwiesen wird, theile ich heute lediglich die Resultate kurz mit.

Benzophenon lässt sich keineswegs leicht nitriren. Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 und weniger nitriert nicht oder fast nicht; kalte

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 183, 1.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 797.

rauchende Salpetersäure nitriert nur sehr unvollständig, löst jedoch alles auf, lässt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder viel unverändertes Benzophenon fallen. Nahezu vollständig wird Benzophenon nitriert, wenn man es in rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1.5—1.54 allmählich unter Umschütteln der Säure einträgt und dann noch einige Zeit ( $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$  St.) auf ca. 60° erwärmt. Die ganze Masse wird nach dem Erkalten in dünnem Strahl in kaltes Wasser gegossen, wobei sich eine pulverige, weisse Masse ausscheidet, die zuerst mit Wasser, dann mit etwas kohlensaurem Ammoniak und schliesslich mit Wasser gewaschen wird. Nach dem Trocknen lässt sich das gewaschene Produkt umkrystallisiren. Am rathsamsten ist es, zuerst Eisessig zu verwenden, worin die Masse nicht allzu schwer löslich ist (in kaltem Alkohol ist sie nahezu unlöslich, in heissem nur wenig löslich); man erhält dann leicht zuerst Nadeln und später Blättchen. Die sich zuerst aus Eisessig ausscheidenden Nadeln sind in der Regel sofort rein, zuweilen sind sie sehr lang und erlangen eine merkliche Dicke; die in Eisessig leichter löslichen Blättchen müssen jedoch auch mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt werden, ehe sie einen constanten Schmelzpunkt zeigen; aber auch dann noch sind sie sehr klein. Löst man sie aber in Benzin oder besser in Toluol, so erhält man beim Verdunsten einer solchen Lösung leicht sehr schöne, grosse wohl ausgebildete Tafeln, die im Gegensatz zu den vollkommen farblosen klein krystallisirten Blättchen immer etwas gelblich sind.

Beide Verbindungen haben die Zusammensetzung des Dinitrobenzophenons; die Nadeln schmelzen bei 189 bis 190°, die Blättchen oder Tafeln bei 148 bis 149°. Lässt man die Lösung der noch nicht ganz reinen Blättchen in Toluol möglichst vollständig verdunsten, nimmt zuweilen die sich ausscheidenden Krystalle heraus, so resultirt zuletzt ein Gemenge von Tafeln und Prismen, welche letzteren, ob schon stets sehr klein, mit einer feinen Pincette unter der Loupe sich aussuchen lassen. Diese Prismen schmelzen bei 118 bis 120°; jedoch nicht ganz constant. Möglich, dass hier das von Doer beobachtete Isodinitrobenzophenon vorliegt. Eine Analyse wurde bis jetzt noch nicht gemacht, da die Menge der erhaltenen Prismen hierzu nicht ausreichend war. Eine bei ca. 127 bis 129° schmelzende und auch in Nadeln krystallisirende Substanz wurde gewonnen als ein rohes, nur unvollständig mit kalter Salpetersäure nitriertes Produkt, nachdem es mit Wasser gewaschen worden war aus Alkohol krystallisirt wurde. Jedoch war es nicht schwer, aus dieser Substanz durch Umkrystallisiren aus Eisessig sowohl die bei 189° schmelzenden Nadeln, als auch die bei 148° schmelzenden Tafeln, sowie ferner unverändertes Benzophenon zu gewinnen. Es scheinen demnach drei isomere Benzophenone zu existiren, deren Schmelzpunkte bei 118° (Doer), bei 148 bis 149° und bei 189 bis 190° liegen. Die Tafeln



entstehen am reichlichsten und sind in den meisten Lösungsmitteln erheblich leichter löslich als die in geringen Mengen entstehenden Nadeln.

Unter der Voraussetzung, dass die beiden Nitrogruppen, welche bei diesem Nitrirungsverfahren in das Benzophenon eintreten in die beiden Benzolkerne, und symmetrisch eintreten, liegen die drei theoretisch möglichen symmetrischen Dinitrobenzophenone vor und das Benzophenon verhielt sich beim Nitriren analog der Benzoesäure. Ob zwar die Gruppierung der  $\text{NO}_2$ -Gruppe in diesen Verbindungen eine symmetrische ist, lässt sich a priori nicht sagen, zumal bereits einige Beispiele bekannt sind, bei denen die in den Benzolkern von Verbindungen der Diphenylreihe eingetretenen beiden Atomgruppen keineswegs eine symmetrische Stellung einnehmen, z. B. im Isodinitro-dibenzyl (von Leppert) und in der Diphenyldisulfosäure (von Döbner). Die Wissenschaft zeigt mehrere Wege, auf welchen man sich nahezu Gewissheit über die hier beregte Frage verschaffen kann. Die einschlägigen Versuche werden ausgeführt werden.

Auf den Verlauf der Nitrirung ist es ohne wesentlichen Einfluss, ob man Benzophenon oder Benzhydrol anwendet. Benzhydrol scheint zunächst oxydirt und das so entstandene Benzophenon dann nitriert zu werden; es gelang Hr. Prätorius leicht, aus ganz reinem Benzhydrol neben viel unverändertem Benzophenon die bei 189 bis 190° schmelzenden Nadeln und die bei 148 bis 149° schmelzenden Tafeln von Dinitrobenzophenon zu erhalten, als er genau nach dem Verfahren arbeitete, welches Linnemann in der oben citirten Abhandlung beschreibt.

Zum Schluss mag noch bemerkt werden, dass sich die bei 189 bis 190° schmelzenden Nadeln auch ganz leicht aus Diphenylmethan gewinnen liessen. Ueber die Produkte aus Diphenylmethan wird ausführlicher in einer zweiten Mittheilung berichtet werden.

Da es interessant ist, zu erfahren, wie sich die beiden physikalisch isomeren Modificationen des Benzophenons beim Nitriren verhalten, soll auch noch das bei 26° schmelzende Benzophenon nitriert werden, wobei allerdings ein Uebergang dieses in das rhombische Benzophenon möglich ist.

#### IV. Ueber das Dioxydiphenylmethan von Carl Beck.

Wie ich schon vor längerer Zeit mittheilte<sup>1)</sup>, habe ich aus Diphenylmethan nach bekannten Methoden ein neues, zweisäuriges Phenol dargestellt, von dem ausgehend ich zu einem Keton einer aromatischen Oxyssäure zu gelangen hoffe. Ich ersuchte Herrn C. Beck aus Nür-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 562.

tingen zunächst dieses Phenol zu charakterisiren. Dessen Inaugural-Dissertation (Tübingen 1877) entnehme ich hierüber Folgendes:

„Dieses neue Phenol stellt in reinem Zustand aus Wasser krystallisirt ein gelblichweisses, sehr voluminöses krystallinisches vollkommen luftbeständiges Pulver dar. Aus Wasser den Körper in bestimmbaren Krystallformen zu erhalten war mir nicht möglich, da beim Verdunsten der wässrigen Lösung unter dem Exsiccator nur sehr dünne grosse Blätter erschienen. In Alkohol ist das Phenol in sehr beträchtlicher Menge löslich. Aus einer alkoholischen Lösung erhielt ich nach langsamem Verdunsten compacte Krystalle, die wahrscheinlich dem monoklinen Systeme angehören. Sehr leicht ist dasselbe in Aether, ziemlich leicht in Chloroform löslich, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Sein Schmelzpunkt ist  $158^{\circ}$ , bei höherer Temperatur sublimirt es, löst sich mit Leichtigkeit in Kalilauge, und wird aus der Lösung durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt. Mit Eisenchlorid giebt die wässrige Lösung des Phenols eine braungelbe Trübung, die sich beim längeren Stehen an der Luft in eine purpurrothe Färbung umwandelt. Essigsaures Blei bewirkt eine Trübung, Bromwasser reichliche gelbe Ausfällung; auch in sehr verdünnter Lösung zeigte sich noch eine starke Trübung. Mit Wasserdämpfen ist das Phenol nicht flüchtig.

Eine alkalische Lösung des Phenols färbt sich an der Luft rasch grün und wird schliesslich schwarzgrün. Giesst man dagegen eine mit Aether versetzte alkoholische Natronlauge in berechneter Menge zu einer ätherischen Lösung des Phenols, so erhält man farblose, krystallinische Niederschläge eines sauren Natriumsalzes  $C_{13}H_{10} \begin{matrix} OH \\ ONa \end{matrix}$  oder eines neutralen Salzes  $C_{13}H_{10} (ONa)_2$ . Ein krystallinisches Bariumsalz liess sich aus der Lösung des Phenols in Barytwasser erhalten.

Die neutralen Anisole des Phenols wurden dargestellt durch Erhitzen der alkalisch-alkoholischen Lösung des Phenols mit Jodäthyl oder Jodmethyl.

Der Aethyläther,  $C_{13}H_{10} (OC_2H_5)_2$ , stellt weisse Krystallblätter dar, die bei  $48$  bis  $49^{\circ}$  schmelzen und bei  $330$ — $340^{\circ}$  sieden. Er ist unlöslich in Wasser, aber leichtlöslich in Alkohol und Aether.

Der Methyläther krystallisirt sehr schön. Die rein weiss schimmernden Schüppchen sind spec. schwerer als Wasser. Sie schmelzen bei  $38$ — $39^{\circ}$ ; lösen sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether.

Der Essigäther,  $C_{13}H_{10} (OC_2H_3O)_2$ , entsteht durch directe Einwirkung von Chloracetyl auf Dioxydiphenylmethan und wurde dargestellt durch gelindes Erhitzen desselben mit überschüssigem Acetylchlorid im offenen Gefäss. Nach dem Verdunsten des über-

schüssig zugesetzten Acetylchlorides und dem wiederholten Umkrystallisiren des zurückbleibenden weissen Körpers aus Alkohol wurde der Aether in schön ausgebildeten farblosen Prismen erhalten. Er schmilzt bei 61—62°. Wässrige Kalilauge zersetzt ihn selbst beim Kochen kaum, Alkoholische Kalilauge dagegen ziemlich rasch.

Der Benzoesäureäther liess sich auch direct erhalten aus dem Dioxydiphenylmethan, indem dasselbe im Ueberschuss mit Benzoylchlorid erhitzt wurde, bis keine Salzsäure mehr entwich. Die klare Lösung hierauf kalt mit kohlensaurem Natron behandelt (zur Zersetzung des überschüssig zugesetzten Benzoylchlorides), der Rückstand abfiltrirt, ausgewaschen und in heissem Alkohol gelöst, gab den Benzoyläther in prachtvollen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 156° schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer löslich, in Aether dagegen leichter löslich sind. Auch der Benzoesäureäther ist gegen Alkalien sehr beständig.

Wie schon erwähnt, giebt Bromwasser in der wässerigen Lösung des Phenols einen weissen Niederschlag einer Bromverbindung. Leicht lässt sich durch Zusatz von Bromwasser zu einer heissen wässerigen Lösung des Phenols ein Tetrabromdioxydiphenylmethan,  $C_{13}H_8Br_4O_2$ , erhalten. Dasselbe stellt in reinem Zustand kleine in's Röhliche schimmernde Blättchen dar, die bei 225° schmelzen und in Alkohol und Aether sich lösen. Durch Wasser wird die Verbindung aus alkoholischer Lösung als ein seidenglänzender weisser Niederschlag abgeschieden. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich die Bromverbindung. Von kohlensaurem Natron wird sie leicht unter Kohlensäureentwicklung gelöst.

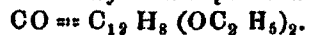
Ein Additionsprodukt, welches mit dem Namen Tetrabromdioxydiphenylmethanhydrobromid zu belegen wäre und das nach der Formel  $C_{13}H_9Br_5O_2$  zusammengesetzt ist wurde in folgender Weise dargestellt und untersucht:

In eine ätherische Dioxydiphenylmethanlösung tropfte ich langsam Brom. Dasselbe wurde gelöst ohne Bromwasserstoffentwicklung. Die Lösung dann bei niederer Temperatur (unter 0°) verdampft, lieferte unter Bromwasserstoffentwicklung eine gelbe Krystallmasse, die schnell abgepresst und dadurch analysirt wurde, dass man eine abgewogene Menge der Substanz mit alkoholischer Natronlauge am Rückflusskühler  $\frac{1}{2}$  Stunde lang erwärmte. Die Mischung hierauf mit Wasser verdünnt und mit Salpetersäure angesäuert (um etwaige Substitutionsprodukte zu entfärnen), schied wirklich einen schuppigen krystallinischen Niederschlag ab, der im Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich und aus alkoholischer Lösung in kleinen dünnen Krystallen erhalten werden konnte. Schmelzpunkt 220° — 222°. Eine Analyse dieser Krystalle zeigte, dass dieselbe die Tetrabromverbindung waren. Im salpetersauren Filtrat wurde die Menge des

gelösten Broms bestimmt. Es ergab sich, dass bei der Behandlung des Additionsproduktes mit alkoholischer Natronlauge so viel Brom in Lösung gegangen war als der Abspaltung von 1 Mol. H Br entspricht. Dass nach dieser Abspaltung die Tetrabromverbindung übrig blieb wurde schon gezeigt.

An der Luft entwickelt das Additionsprodukt reichlich Bromwasserstoff, in Alkohol löst es sich leicht unter Bildung von Bromäthyl, die Lösung scheidet beim Verdunsten Krystalle ab, die bei  $218^{\circ}$  —  $224^{\circ}$  schmolzen, und sich als die Tetrabromverbindung zu erkennen gaben. Aehnliche Fälle von Substitution und gleichzeitiger Anlagerung von H Br sind schon bekannt. Erst neuerdings hat M. Herz unter dem Namen Dibrompalmitonhydrobromid <sup>1)</sup> eine solche Verbindung beschrieben.

Trägt man in die essigsäure Lösung des Aethyläthers Chromsäure-Anhydrid in Eisessig gelöst ein so erhält man leicht ein Oxydationsprodukt, das Diäthoxybenzophenon,

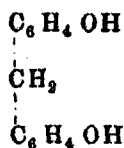


Der oxydirte neue Körper unterscheidet sich wesentlich von dem Aethyläther. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $131^{\circ}$ , stärker erhitzt sublimirt er vollständig. In Alkohol ist der Körper schwerer löslich, als der Aethyläther, kohlen saure Alkalien vermögen ihn nicht zu lösen. Aus der alkoholischen Lösung erhielt ich den Körper einmal in kompakten durchsichtigen Nadeln, die an der Luft bald milchig trübe wurden, auch lag der Schmelzpunkt um  $8^{\circ}$  niedriger: was wohl für einen Krystallwasser- oder Krystallalkoholgehalt der Substanz sprechen wird. Durch Umkrystallisiren lieferten die Nadeln den glimmerartig krystallisirenden Körper mit dem Schmelzpunkt  $131^{\circ}$ .

Um zu entscheiden, in welcher Stellung die in dem neuen Phenol enthaltenen OH-Gruppen sich befinden, konnten verschiedene Versuche zweckmässig erscheinen. Die Oxydation, konnte man nach Analogien erwarten, würde aus einem symmetrisch construirten Körper eine Oxybenzoësäure liefern, während Benzoësäure oder eine Dioxybenzoësäure entstehen müssten, wenn die beiden Hydroxyle an einen der beiden Benzolkerne gebunden waren. Als Oxydationsmittel wurde schmelzendes Kalihydrat gewählt, welches bei Einwirkung auf das Phenol in Gegenwart von Luft dieselbe ziemlich glatt zersetzt in Carbonsäure,  $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{OH}$  und p-Oxybenzoësäure. Es wurde mit Sicherheit festgestellt, dass diese und nur diese Körper bei der Reaction entstehen. Die Zersetzung ist leicht verständlich. Zunächst wird wahrscheinlich die  $\text{CH}_2$ -Gruppe des neuen Phenols in CO verwandelt; es entsteht Dioxybenzophenon, welches wie alle aromatischen Ketone mit schmelzendem Kali leicht sich zersetzt und wenn die

<sup>1)</sup> Jahresber. f. reine Chemie, 1876, 165.

beiden OH-Gruppe auf beide Benzolkerne entheilt sind, Phenol und eine Oxybenzoesäure liefern muss. Ob nun aus diesem Versuch der Schluss gezogen werden darf, die beiden OH-Gruppen seien auf beide Benzolkerne vertheilt und weiter ob dieselben symmetrisch und gegen  $\text{CH}_2$  in der Para-Stellung stehen bleibt noch weiterer Erwägung überlassen. Was zunächst die letzte Frage, die der Para-Stellung betrifft, so kann dieselbe nach Kolbe's neuesten vielfachen Erfahrungen über Umlagerungen beim Schmelzen mit Kalihydrat jedenfalls nicht sicher beantwortet werden. Auch die symmetrische Lage der beiden OH-Gruppen ergibt sich nicht mit der nöthigen Sicherheit. Ebenso könnte die Frage der Vertheilung der OH-Gruppen auf die beiden Benzolkerne nach neuesten Beobachtungen von Doebner an der Diphenyldisulfosäure unbeantwortbar erscheinen. Doch glaube ich, dass die von Doebner beobachteten Beziehungen von Diphenyldisulfosäure und Ditolyl sich auch in anderer Weise deuten lassen als Doebner diess gethan. Jedenfalls steht die dort vorausgesetzte Wanderung eines Hydroxyls von einem Phenylrest des Diphenyls an den anderen sehr vereinzelt da. Nach Allem möchte ich daher für das neue Phenol die Formel



zum Mindesten für sehr wahrscheinlich halten.

Tübingen, im September 1877.

462. A. Atterberg und O. Widman: Neue Chlornaphtaline.  
(Eingegangen am 18. Octbr.; verl. in d. Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Für die Darstellung chloresubstituierter Naphtaline haben wir schon früher zwei bisher wenig versuchte Methoden mehrfach erprobt und gut gefunden. Nach der einen derselben werden die Naphtalinverbindungen erst nitriert und dann die Nitrogruppe durch  $\text{PCl}_5$  gegen Chlor vertauscht; nach der anderen werden die Verbindungen durch Chlor in Chlor-Additionsprodukte übergeführt und dann durch alkoholische Kalilauge Chlorwasserstoff wieder abgespalten. Um die Anwendbarkeit dieser Methoden bei der Darstellung chlorreicherer Chlornaphtaline aus chlorärmeren ausführlicher zu erproben, haben wir die gegenwärtige Untersuchung vorgenommen. Unser Ausgangspunkt war diesmal das bei  $107^\circ$  schmelzende  $\gamma$ -Dichlornaphtalin.

Das  $\gamma$ -Dichlornaphtalin wurde in Chloroform-Auflösung mit Chlorgas behandelt. Je nach der Temperatur entstanden dabei verschiedene

Produkte. Wenn man die Chloroform-Auflösung gekühlt hat und den Chlorüberschuss durch Schütteln mit einer Lösung von Kaliumcarbonat fortnimmt, ehe man das Chloroform abdestillirt, so bekommt man als Hauptprodukt das Tetrachlorid des  $\gamma$ -Dichlornaphtalins und daneben in kleinerer Menge ein Trichlornaphtalindichlorid. Wenn man aber nach der Sättigung mit Chlor das Chloroform gleich abdestillirt, so entsteht neben einer geringen Menge zweier Chlornaphtaline (von denen das eine bei  $210^{\circ}$ , das andere um  $72^{\circ}$  schmilzt) hauptsächlich nur das Trichlornaphtalindichlorid. Die beiden Additionsprodukte besitzen folgende Eigenschaften.

Das  $\gamma$ -Dichlornaphtalintetrachlorid,  $C_{10}H_6Cl_2 \cdot Cl_4$ , bildet ziemlich grosse, mehrflächige, prismatische Krystalle von dem Schmelzpunkt  $85^{\circ}$ . Es ist in erwärmtem Alkohol sehr leicht auflöslich. Bei der Analyse desselben wurde gefunden:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	35.80	35.40
Wasserstoff	2.15	1.77
Chlor . .	62.85	62.83.

Das Trichlornaphtalindichlorid,  $C_{10}H_5Cl_3 \cdot Cl_2$ , krystallisirt aus Alkohol in grossen, mehrflächigen, glänzenden Krystallen, die bei  $93^{\circ}$  schmelzen. Beim Erhitzen wird es unter heftiger Gasentwicklung zersetzt und giebt das unten beschriebene Tetrachlornaphtalin. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	39.68	39.78	39.67
Wasserstoff	2.08	1.76	1.65
Chlor . .	58.90	59.15	58.68.

Diese beiden oben beschriebenen Chlor-Additionsprodukte liefern sowohl bei Erhitzung für sich als auch beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge ganz dasselbe

$\delta$ -Tetrachlornaphtalin,  $C_{10}H_4Cl_4$ , welche Verbindung auch entsteht, wenn man das als Nebenprodukt bei der Bereitung des  $\gamma$ -Dichlornaphtalintetrachlorids gebildete, nicht krystallisirbare Oel auf ähnliche Weise behandelt. Sie krystallisirt in feinen, weissen, ein wenig weichen Nadeln, die in Alkohol schwer löslich sind; sie wurde darum aus toluolhaltigem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei  $141^{\circ}C$ . Die Analyse derselben ergab:

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	45.27	45.06	45.11
Wasserstoff	1.80	1.84	1.50
Chlor . .	53.90		53.39.

Mit concentrirter Salpetersäure wird das Tetrachlornaphtalin in die unten beschriebene Nitroverbindung übergeführt. Bei längerem Erhitzen mit Salpetersäure giebt es eine Phtalsäure, die nicht völlig

gereinigt werden konnte, aber nach ausgeführten Analysen eine Nitrodichlorphtalsäure zu sein scheint.

Nitro- $\delta$ -Tetrachlornaphtalin,  $C_{10}H_3Cl_4NO_2$ , krystallisiert aus toluolhaltigem Alkohol in grossen, rhombischen Tafeln von blassgelber Farbe und besitzt den Schmelzpunkt 154—155°. Wegen seines grossen Krystallisationsvermögens lässt es sich leicht in grösserer Menge darstellen. Man braucht nur das  $\gamma$ -Dichlornaphtalin mit Chlor zu behandeln, das Rohprodukt mit alkoholischer Kalilauge zu erhitzen und dann ohne weiteres gleich zu nitriren. Nur muss die Nitrirung vorsichtig geführt werden, denn sonst wird die schon gebildete Nitroverbindung wieder zerstört. Die Analyse der Verbindung ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	38.86	38.59
Wasserstoff	1.46	0.96
Chlor . .	45.81	45.66
Stickstoff .	4.11	4.50.

Mit Phosphorpentachlorid behandelt wird die Nitroverbindung in ein neues Pentachlornaphtalin übergeführt. Dieses

$\beta$ -Pentachlornaphtalin,  $C_{10}H_3Cl_5$ , krystallisiert wie alle die anderen chlorreicheren Chlornaphtaline in Nadeln. Sie sind weiss, fein und ein wenig weich, in concentrischen Sphären gruppiert und schmelzen bei 177°. Bei der Analyse der Verbindung wurde gefunden:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	40.06	39.93
Wasserstoff	1.52	1.00
Chlor . .	59.11	59.07.

Mit Salpetersäure behandelt, giebt die Verbindung kein Nitroderivat, sondern neben einem gelben Oel nur eine Trichlorphtalsäure und einen in gelben Flocken krystallisirenden, vielleicht chinonartigen Körper.

Trichlorphtalsäure,  $C_{10}HCl_3(CO.OH)_2$ , durch Oxydation des  $\beta$ -Pentachlornaphtalins dargestellt, bildet eine gelblichweisse, krystallinische Masse, die bei Erhitzung ein bei 157° C. schmelzendes, in langen Nadeln sublimirendes Trichlorphtalsäure-Anhydrid giebt. Bei der Analyse der Säure wurde gefunden:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	35.96	35.62
Wasserstoff	1.60	1.11
Chlor . .	39.65	39.52.

Schon früher ist gezeigt worden, dass die Mononitroverbindung des  $\gamma$ -Dichlornaphtalins mit Phosphorpentachlorid behandelt ein Trichlornaphtalin liefert. Wir haben jetzt gefunden, dass auch die Dinitroverbindung des  $\gamma$ -Dichlornaphtalins nach derselben Methode behandelt ein Tetrachlornaphtalin giebt. Dieses

$\alpha$ -Tetrachlornaphtalin bildet weisse, lange Nadeln, die den Schmelzpunkt  $180^{\circ}$  zeigen. In Alkohol ist es schwer löslich. Die Analyse desselben ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	45.23	45.11
Wasserstoff	1.87	1.50
Chlor . .	53.40	53.39.

Durch die Synthese der oben beschriebenen Verbindungen haben wir also den Beweis geliefert, dass die von uns angewandten Methoden für den Aufbau tiefer substituierter Chlornaphtaline anwendbar sind. Sehr wahrscheinlich werden sich die meisten höheren Chlornaphtaline durch geeignete Combinationen der beiden Methoden darstellen lassen.

Für die Bestimmung der relativen Stellung der in den verschiedenen Chlornaphtalinen enthaltenen Chloratome haben wir gute Anhaltspunkte bekommen.

Wenn z. B. ein Pentachlornaphtalin bei der Oxydation eine Trichlorphtalsäure liefert, so geht daraus hervor, dass sich darin drei Chloratome in dem einen und zwei in dem anderen Benzolkern befinden.

Andere Verbindungen aber geben bei ähnlicher Behandlung anstatt Phtalsäuren nitrirte Phtalsäuren. Monochlornaphtalin giebt so Nitromonochlorphtalsäure;  $\gamma$ -Dichlornaphtalin dieselbe Nitrosäure;  $\alpha$ -Trichlornaphtalin giebt eine Nitrotrichlorphtalsäure. Dagegen liefert  $\beta$ -Dichlornaphtalin eine nicht nitrirte Dichlorphtalsäure;  $\delta$ -Trichlornaphtalin und  $\alpha$ -Tetrachlornaphtalin verhalten sich ebenso,  $\beta$ -Pentachlornaphtalin giebt Trichlorphtalsäure. Wenn man die Constitution der beiden ersten Nitrosäuren gebenden Verbindungen und diejenige der zwei ersten, stickstofffreie Säuren liefernden vergleicht — die Constitution der übrigen ist nicht *a priori* bekannt — so findet man, dass die beiden letztgenannten zwei Chloratome in der  $\alpha$ -Stellung und in demselben Benzolkern enthalten, die erstgenannten aber nur eines in dieser Stellung. Die Nitrogruppe scheint darum nur dann einzutreten, wenn eine  $\alpha$ -Stellung noch nicht substituirt worden ist, die andere aber in demselben Benzolkern durch Chlor besetzt ist. Wenn dieses allgemeine Gültigkeit besässe, könnten wir also durch die Phtalsäure-Darstellung auch von der Stellung der Chloratome innerhalb der Benzolkerne Schlüsse ziehen.

#### 463. Heinrich Brunner und Rudolf Brandenburg: Ueber Methylviolett und Diphenylaminblau.

(Eingegangen am 25. October; verl. in der Sitzung v. Hrn. C. Liebermann.)

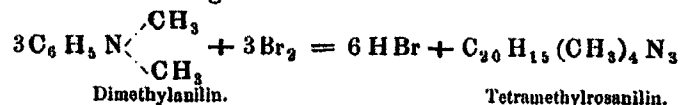
Bei den verhältnissmässig billigen Preisen des Broms im vergangenen Jahre, warf sich uns die Frage auf, ob dasselbe nicht vielleicht vortheilhaft in der Anilinfarbenindustrie zu verwenden sei,



ein Gedanke, der schon vor 8 Jahren von A. W. Hofmann <sup>1)</sup> ausgesprochen ward, und gestützt auf des letzteren bahnbrechende Arbeiten über die Bildung der Anilinfarbstoffe, begannen wir unsere Untersuchung zunächst mit dem Violett; die in quantitativer Beziehung günstigen Resultate, zu denen wir gelangten, veranlassten uns alsdann die Untersuchung weiter auf andere Farben auszudehnen. Leider wurden wir durch Industrielle, welche von unserer Arbeit Kenntniss hatten, veranlasst Untersuchungen anzustellen, die nicht nur kostbare Zeit, sondern auch Material zum grossen Theil verlieren liessen. Um jedoch mit der Veröffentlichung unserer Arbeit nicht zu sehr in Rückstand zu gerathen, theilen wir dieselbe, trotz mancher Lücke, schon jetzt mit. So streng wie möglich nur den Thatsachen Rechnung tragend, reserviren wir uns ein eingehenderes Studium.

#### Methylviolett.

Von Gräbe und Caro's <sup>2)</sup> Ansicht ausgehend, dass dem Methylviolett wahrscheinlich das Tetramethylrosanilin zu Grunde liegt, liessen wir nach der Gleichung



auf 3 Mol. Dimethylanilin 3 Mol. Brom einwirken, und hat sich im Verlaufe der Arbeit gezeigt, dass dieses in der That das einzig günstige Verhältniss ist. Das verwendete Dimethylanilin war chemisch rein; es wurde aus reinem käuflichen Material durch Ausfrierenlassen und nochmaliges Fractioniren erhalten und siedete genau bei 192°. Wir verwandten zu einer Operation in der Regel 10—12 Gr. desselben und liessen das Brom in ganz schwachem Strahle unter fortwährendem Umrühren in der Weise aus einem Scheidetrichter zufließen, dass derselbe stets in die Flüssigkeit tauchte; stellt man gleichzeitig das Gefäss in kaltes Wasser, so gelingt es ohne grosse Mühe, eine heftige Reaction zu vermeiden. Es entweicht stets eine gewisse Menge Bromwasserstoff, dessen Entwicklung jedoch nach beendigtem Eintragen des Broms aufhört und erst wieder beim Erhitzen der Masse über 120° eintritt. Das Einwirkungsprodukt bietet eine zähe, schmutzig grüne Masse dar, die auf verschiedene Weise in das Violett verwandelt werden kann. Man kann dieselbe, nach Zusatz von etwas Essigsäure, mit Quarzsand vermengt in dünne Kuchen formen und alsdann im Luftbade erhitzen; oder aber, man erhitzt auf dem Oel- oder Sandbade unter fortwährendem Umrühren so lange auf 120°, bis eine herausgenommene Probe erstarrt und auf Zusatz von Wasser mit Kupfer-

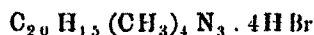
<sup>1)</sup> Dless Berichte II, 441.

<sup>2)</sup> Liebig's Annalen 179, 189.

glanz sich abscheidet. Das Produkt wird sodann mit Benzol gewaschen, in siedendem, essigsäurehaltigen Wasser gelöst, der Farbstoff mit Kochsalz abgeschieden, abfiltrirt, in wenig Alkohol wiederum gelöst, nochmals filtrirt und nun auf dem Wasserbade verdampft. Hat man die Erhitzung nicht über  $120^{\circ}$  gesteigert, so hinterbleibt eine dunkelblaue, kupferglänzende, an der Luft jedoch leicht zerfließliche Masse, die sich in Wasser und Alkohol mit prachtvoll blauvioletter Farbe löst; Seide und Wolle etwa mit derselben Intensität wie die Handelswaare 4B färbt. Es genügen 0.1 Gr. Substanz, um 1 Gr. Seide vollkommen gesättigt zu färben.

Die Analyse dieses Blauvioletts, welches wohl noch nicht vollkommen rein war, ergab auffallender, aber unzweifelhafter Weise 4 Mol. Bromwasserstoff auf 1 Mol. Tetramethylrosanilin.

Die Formel



verlangt:

	Berechnet.		Gefunden.
$\text{C}_{24}$	288	42.29	41.60
$\text{H}_{31}$	31	4.54	4.75
$\text{N}_3$	42	6.16	—
$\text{Br}_4$	320	46.98	46.42
	681.		

Erhitzt man dieses Tetrabromhydrat über  $120^{\circ}$ , so entweicht Bromwasserstoff und steigt die Temperatur nicht über  $160^{\circ}$ , so erhält man je nach den angewandten Wärmegrad Farbstoffe, die mit Zunahme der Temperatur und Verlust an Bromwasserstoff an rother Nüance gewinnen. Bis  $140^{\circ}$  bildet sich ein Rothviolett, welches wohl dem 2B, bis  $160^{\circ}$  ein solches, das ungefähr dem B des Handels entspricht. Wir haben dieses Rothviolett in derselben Weise, wie oben beim Blauviolett angegeben, abgeschieden; dieselben bilden jedoch keine zerfließliche Masse mehr, sondern stellen nach dem Zerreiben ein cantharidengrünes, in Wasser und Alkohol lösliches Pulver dar. Die Brombestimmung eines Rothvioletts ergab Zahlen, welche annähernd dem Dibromhydrat entsprechen, nämlich 35.45 pCt. Br. Wird die Temperatur auf  $170$ — $180^{\circ}$  gesteigert, so löst sich die Masse auf, nimmt eine dunkelbraune Färbung an, löst sich in Alkohol völlig mit rother Farbe auf und färbt Seide schön rothbraun.

Wie schon erwähnt, sind wir mit vorliegender Arbeit über ein Jahr beschäftigt und hatten im Wesentlichen bereits die angeführten Thatsachen erkannt, als uns die Arbeit Weber's <sup>1)</sup> über die Derivate des Dimethylanilins zur Kenntniss gelangte. Weber, die Reaction des Broms auf Dimethylanilin zu heftig findend, arbeitete in mit Eis-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 760.



fließen; die Masse wurde alsdann in eine tubulirte Retorte mit eingesenktem Thermometer gegeben, der Eisessig zunächst abdestillirt, alsdann einige Stunden auf 150° und schliesslich so lange auf 180° erhitzt, bis die Masse fest wurde und Kupferglanz zeigte.

Wir konnten die Bildung von Bromammonium und Bromwasserstoff nachweisen und wenschon analytische Belege uns noch nicht vorliegen, so lassen die Eigenschaften des Produktes kaum daran zweifeln, dass wir ein Triphenylrosanilin vor uns haben.

Zur Reinigung wurde die Schmelze in Anilin gelöst, die Lösung alsdann in Salzsäure gegossen, der abgeschiedene Farbstoff absetzen gelassen, dann auf ein Filter gebracht und ausgewaschen. Nach dem Trocknen betrug die so erhaltene, in Alkohol mit blauer Farbe lösliche Masse 60 pCt. des angewendeten Materials. Zur weiteren Reinigung wurde der Farbstoff abermals in 40 Theilen Alkohol gelöst und dazu zwei Theile einer 20procentigen alkoholischen Aetznatronlösung gegeben, alsdann filtrirt. Auf dem Filter blieb ein Theil der Base von brauner Farbe zurück, dieselbe löst sich in salzsäurehaltigem Alkohol mit blauer Farbe auf, jedoch ist die Nuance nicht gerade schön. Die filtrirte, alkoholische Lösung wurde alsdann in Salzsäure gegossen und einige Zeit bei Seite gestellt, das Abgesetzte auf ein Filter gebracht und gewaschen. Die Substanz ist in Wasser kaum löslich, löst sich jedoch leicht in Alkohol mit prachtvoll blauer Farbe und färbt Seide ungefähr wie die Handelswaare 3B an.

Um weiter die Eigenschaften dieses blauen Farbstoffes zu studiren, versuchten wir denselben auf folgende Weise in die in Wasser lösliche Form überzuführen. Wir stellten zunächst durch Erhitzen eines Theiles des Blau mit 10 Theilen conc. Schwefelsäure die Sulfosäure dar; die Flüssigkeit wurde in die 30fache Menge Wassers gegossen, absetzen gelassen, der entstandene Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und mit Aetznatron gesättigt. Nach dem Verdampfen erhielten wir ein dunkelblaues, in Wasser völlig lösliches Pulver, welches Seide und Wolle blau anfärbt.

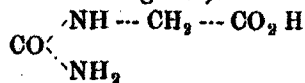
Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass wir unsere Versuche auch auf die Gewinnung von Rosanilin ausdehnten. Wir erhitzen sowohl reines Anilin oder auch festes und flüssiges Toluidin mit Anilin und der entsprechenden Menge Brom. In allen drei Fällen erhielten wir Fuchsin und einen in Wasser unlöslichen, blavioletten Farbstoff, jedoch nur geringe Mengen desselben.

Lausanne, im October 1877.

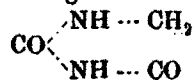
464. Richard Maly: Ueber ein neues Derivat des Sulfoharnstoffs: die Sulphydantoinensäure (Sulfocarbamidessigsäure).

(Eingegangen am 31. October.)

Von den Glycolylabkömmlingen des Harnstoffs, die wegen der Beziehungen zur Harnsäuregruppe zu den interessanteren künstlichen Derivaten des Harnstoffs gehören, kennt man die Hydantoinensäure (Glycoluraminsäure oder Harnstoffessigsäure):

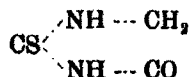


und das wasserärmere Hydantoin, den Glycolylharnstoff, dem man in der Formel gewöhnlich die geschlossene anhydrische Form:



ertheilt.

Von den analogen zum Sulfoharnstoff als Ausgangspunkt gehörenden Körper ist bis jetzt nur das Sulfohydantoin oder der Glycolylsulfoharnstoff bekannt:

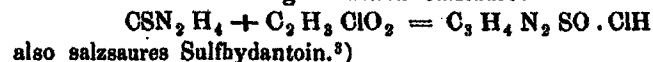


der vor einiger Zeit beschrieben wurde.<sup>1)</sup>

Wie ich daselbst angegeben, gelingt es auf die Art, wie das Hydantoin in die zugehörige Säure übergeführt wird, nämlich durch Erwärmen mit Barytwasser nicht, aus dem Sulphydantoin die Sulphydantoinensäure zu erhalten.

Es gelingt aber auf eine andere einfache und von vorne herein nicht vermuthete Weise, die Sulfohydantoinensäure darzustellen.

Um dies klarer darzustellen, sei vorerst auf die Bildung des Sulphydantoin mit ein paar Worten zurück gekommen. Dieselbe erfolgt ungemein leicht; man braucht nicht, wie ich in der erwähnten Abhandlung angegeben habe, Sulfoharnstoff mit Monochloressigsäure zusammenzuschmelzen, es genügt, die beiden Körper im molekularen Verhältnisse zusammenzulösen und zum Kochen zu erhitzen, oder, wie Mulder<sup>2)</sup> später gethan hat, in alkoholischer Lösung eine Zeit stehen zu lassen. Man hat dann eine Lösung von Sulphydantoin in der bei der Reaction freigewordenen Salzsäure:



<sup>1)</sup> Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, Band 67, II. Abth. Febr.-Heft 1873.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 1264.

<sup>3)</sup> Ich glaubte anfänglich l. c. das salzsaure Sulfohydantoin als Monochloracetylsulfoharnstoff ansprechen zu sollen, mit dem es in der empirischen Zusammensetzung identisch ist. Volhard Lieb. Ann. 166. 383 hat aber fast zur selben Zeit

Durch Zusatz einer Base — Ammoniak, Barytwasser etc. fällt dann das Sulphydantoin entweder in lockeren, feinen seideglänzenden oder bei langsamerer Ausscheidung in stärkeren, bis  $1\frac{1}{2}$  Centimeter langen Nadeln, die leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich sind.

Es ist nun auffallend, dass der Process etwas anders abläuft und man einen anderen Körper erhält, wenn man der Einwirkung von Sulfoharnstoff und Monochloressigsäure nicht Zeit lässt, sondern wenn man von vornherein, oder doch sehr bald, und bevor noch das Gemisch beider Substanzen einige Zeit erhitzt worden ist, das Ammon oder eine andere Base zusetzt. Dabei scheidet sich dann ein ganz anders aussehender Körper als weisses oder gelblichweisses, sehr schweres, körnig krystallinisches Pulver ab, das sich in kaltem wie heissem Wasser sehr wenig auflöst.

Man verfährt zur Darstellung dieser neuen Substanz so, dass man die Lösung von je 1 Mol. Sulfoharnstoff und Monochloressigsäure mischt, gelinde erwärmt, dann sofort Ammoniak hinzusetzt und durch einige Stunden digerirt oder nun zum Kochen erhitzt.

Noch vortheilhafter ist es, die gewogene Monochloressigsäure in der berechneten Menge Normalnatronlauge in der Kälte zu lösen, der jetzt neutralen Flüssigkeit den Sulfoharnstoff hinzuzusetzen und nun zu erhitzen.

In beiden Fällen erhält man eine sehr reichliche Ausbeute von dem erwähnten krystallinisch körnigen Körper, der dabei sofort ganz rein erhalten wird, wenn man ihn mit Wasser auswäscht, worin er schwer löslich ist.

Eine grössere Portion des Körpers wurde aus kochendem Wasser, von dem sehr viel nöthig ist, umkrystallisirt; er scheidet sich dann beim Erkalten der Flüssigkeit als weisses oder gelblichweisses schweres Krystallmehl ab, dessen Individuen immer lose sind, nie Krystallgruppen oder Krusten bilden, und bei langsamer Abkühlung etwa die Länge eines halben Millimeters erreichen können. Aus den abgossenen Mutterlauge erhält man nicht mehr viel durch Abdampfen, sie werden benützt zum Umkrystallisiren neuer Partien des, wie gesagt, immer schon sehr reinen Rohproduktes. Unter dem Mikroskop sieht man lauter gleichförmig gebildete, nur durch die Grösse etwas verschiedene, viereckige oder sechseckige Täfelchen oder Säulen.

Die Substanz war stickstoff- und schwefelhaltig; die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen wurden mit chromsaurem Blei ausgeführt,

auf gleiche Weise diesen Körper auch erhalten und beobachtet, dass er mit conc. Schwefelsäure Chlorwasserstoff entwickelt, und dass das Chlor darin auf Silber reagirt. Es ist daher die Substanz als Chlorhydrat des Sulphydantoins aufzufassen.

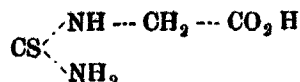
der Stickstoff als Ammoniak bestimmt und der Schwefel durch Schmelzen mit Soda und  $\frac{1}{2}$  Kaliumchlorat u. s. w. Es wurde erhalten

	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	26.80	26.70	—	—	—	pCt.
H	4.63	4.81	—	—	—	-
N	—	—	20.40	—	—	-
S	—	—	—	23.98	23.21	-

Die Rechnung für  $C_3H_6N_2SO_2$  verlangt

C . . . . .	26.86
H . . . . .	4.48
N . . . . .	20.89
S . . . . .	23.88
O . . . . .	23.88

und sonach ist dieser Körper, da er um  $H_2O$  mehr als Sulphydantoin  $C_3H_4N_2SO$  enthält, als die Sulphydantoinensäure resp. Sulfo-carbaminessigsäure:



d. h. das Analogon der Hydantoinensäure aufzufassen.

Von seinen Eigenschaften ist nur noch Weniges anzufügen; ausser viel heissem Wasser wurde kein indifferentes Lösungsmittel gefunden. Hingegen löst er sich leicht in alkalischen und sauren Flüssigkeiten, namentlich einerseits in Laugen, anderseits in Salzsäure, langsamer auch in Ammoniak.

Beim Erhitzen im Glasröhrchen zersetzt er sich sofort, ohne unverändert zu schmelzen, gibt Gase, die nach  $H_2S$  riechen, und etwas Sublimat.

Die wässerige — natürlich nur sehr verdünnt darstellbare, Lösung reagirt völlig neutral; selbst durch einen Tropfen Corallin geröthetes Brunnenwasser, das schon von einigen Kohlensäureblasen entfärbt wird, wird von der Lösung der Sulphydantoinensäure nicht verändert.

Mit Silbernitrat giebt die wässerige Lösung nichts, aber ein wenig Ammoniak erzeugt dann gelbliche Flocken.

Salze der Sulphydantoinensäure scheinen zwar vorübergehend zu existiren, aber keine Beständigkeit zu haben. Löst man die Säure in Natronlauge auf, so kann man sie nach kurzer Zeit durch Neutralisation mit Salzsäure wieder ausfällen. Lässt man aber länger einwirken, so entsteht Sulphydantoin, selbst unter dem Einflusse von Carbonaten.

Wie erwähnt, löst auch Soda die Säure auf, namentlich leicht in der Wärme des Wasserbades; engt man die Flüssigkeit ein, so krystallisirt nun das Sulphydantoin in den langen, glänzenden, charakteristischen Nadeln aus und die Mutterlauge enthält die Soda.

Dass keine Salzbildung hier stattfindet, erkennt man auch an der fehlenden Kohlensäureentwicklung bei der Auflösung.

Es findet also unter dem Einflusse der Alkalien Wasserabspaltung statt.

Aus dem Abdampfrückstande von der ammoniakalischen Lösung erhielt man beim Umkrystallisiren aus Wasser die Nadeln von Sulphydantoin neben rückgebildeter freier Sulphydantoinensäure.

In derselben Art wirken die Säuren ein; löst man die Sulphydantoinensäure in Salzsäure, so muss man stark einengen, bis sich dann grosse, dicke Prismen ausscheiden. Dieselben zeigten sich chlorhaltig, waren sehr leicht im Wasser löslich und in ihrem Verhalten mit dem salzsauren Sulphydantoin übereinstimmend. Darnach ist die Löslichkeit in Salzsäure ebenfalls auf Wasserabspaltung und Bildung des so leicht löslichen salzsauren Sulphydantoin zurückzuführen.

So wenig Beständigkeit hat die Carboxylgruppe in dieser Säure, dass mitunter schon beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser sich ein kleiner Theil in das Sulphydantoin umwandelt. Uebrigens auch umgekehrt bildet sich beim Umkrystallisiren des letzteren manchmal ein wenig Säure, die man dann wegen ihres so verschiedenen Aussehens leicht am Boden der Sulphydantoinkrystallisation sieht. Jedemfalls hat aber Sulphydantoin mehr Beständigkeit als die Säure.

Aehnliche leichte Abspaltung von Wasser haben Baumann und Hoppe-Seyler,<sup>1)</sup> sowie E. Salkowski<sup>2)</sup> an der Methylhydantoinensäure beobachtet.

Das Verhalten zu Säuren und Basen lässt nun auch die Bedingungen verstehen, unter denen die Säure sich bildet. Werden allein Monochloressigsäure und Sulfoharnstoff zusammengebracht, so tritt, wie oben erwähnt, Salzsäure aus und diese wird das Sulphydantoin erzeugen, das man als einziges Produkt in Form des Chlorhydrates vorfindet; nun zugesetzte Base zersetzt nur das Chlorhydrat und fällt Sulphydantoin. Setzt man aber von vorn herein soviel Base zu, dass die bei der Reaction austretende Salzsäure neutralisirt wird, aber nicht mehr, und die Einwirkung in nur neutraler Flüssigkeit abläuft, so wird die Sulphydantoinensäure existenzfähig und scheidet sich aus.

Aus diesem Grunde ist es am zweckmässigsten die Monochloressigsäure früher in der Kälte zu neutralisiren; man hat dann die richtige Menge Base zur Neutralisation der Salzsäure.

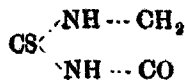
Dass die Sulphydantoinensäure eine so schwache Säure ist, und sich so leicht anhydrisirt, während die analoge Hydantoinensäure Salze giebt, scheint nicht recht erklärbar zu sein; doch lässt sich kaum vermeiden in ihr die Carboxylgruppe anzunehmen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 34.

<sup>2)</sup> Ebendas. VII, 116.

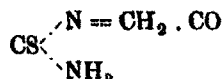


Nicht einverstanden möchte ich mich aber erklären mit der Darstellung des Sulphydantoin — obwohl ich es früher selbst so geschrieben — durch

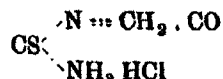


denn diese Formel erklärt nicht die basischen Eigenschaften des Körpers, die durch seine leichte Addition an Salzsäure so eminent hervortreten und gestattet keine Anknüpfungspunkte für Salzsäure mehr.

Es scheint mir wahrscheinlicher, dass das Glycolyl nur an ein Stickstoffatom gebunden ist:

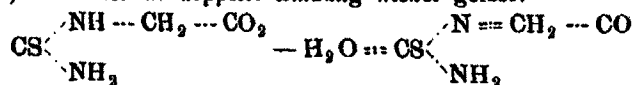


Diese Formel erklärt leicht die Existenz des salzsauren Sulphydantoin:

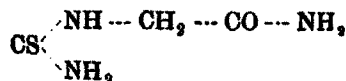


denn sie hat noch ein ganzes Amid zur Verfügung.

Die Formel für die Hydantoinssäure selbst wird dadurch nicht geändert; in ihr ist die doppelte Bindung wieder gelöst:



Schwefelharnstoff und Monochloracetamid. Bei der Leichtigkeit mit der sich das Chlor der Monochloressigsäure durch den Sulfharnstoff ausheben lässt, schien es nicht unwahrscheinlich, dass auch das Chlor des gechlorten Acetamids sich so verhalten werde und zur Bildung des Amides der Sulphydantoinssäure Veranlassung geben möchte:



Der Versuch, ausgeführt in wässriger Lösung und bei höherer Temperatur, ergab aber, dass sich dabei kein Amid bildet, sondern wieder nur Sulphydantoin neben Salmiak. Nur zufällig fand ich dann, dass schon Mulder<sup>1)</sup> diese Reaction mit gleichem Resultate ausgeführt hat (dieselbe ist erwähnt in der Arbeit, die betitelt ist „Zur Kenntniss von Derivaten des Harnstoffs und Guanidins“). Mehrfache Abänderungsbedingungen bei der Einwirkung, sowie Anwendung von verschiedenen Temperaturen und Gegenwart von Ammoniak lieferten immer das gleiche Resultat. Das Amid ist also auf diese Art nicht zu gewinnen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1264.

**465. Louis Henry: Ueber die Bichlorpropionsäure. (Berichtigung.)**  
(Eingegangen am 17. Octbr.; verl. in der Sitzung von Herrn C. Liebermann.)

Die vorletzte Nummer der Berichte enthält auf Seite 1499 und 1500 eine Notiz der HH. Werigo und Melikoff über die aus Glycerinsäure erhaltene Bichlorpropionsäure.

Im Laufe dieser kurz gefassten Mittheilung beschäftigten sich diese Herren mit der Bichlorpropionsäure, welche ich früher durch Oxydation des Dichlorhydrins,  $C_3H_5Cl_2(OH)Cl$  darstellte. Sie behaupten, dass der von mir dem Aethyläther dieser Säure zuertheilte Siedepunkt irrig und  $30^\circ$  zu niedrig ist. Diese Bemerkung wäre mir erspart worden, wenn sie die Berichtigungen zu Band VII dieser Berichte berücksichtigt hätten. Dort steht in der That, dass dieser Aether nicht bei  $150^\circ$ , wie fälschlich in meiner Abhandlung (VII, 414) angegeben ist, sondern bei  $180^\circ$  siedet. Auch findet man in meiner Arbeit über diese Verbindung im Bulletin de l'académie royale de Belgique folgendes:

*„Cet éther bout en se décomposant légèrement vers  $180^\circ$ , sous la pression de 750 Mm.“ (Tome XXXVII, 2. Série, p. 391, année 1874.)*

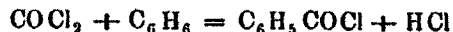
Es sind also die Bichlorpropionsäuren, welche aus der Glycerinsäure, aus dem Dichlorhydrin  $C_3H_5Cl_2(OH)Cl$  und aus dem Dichlorhydrin  $C_3H_5OH.Cl_2$  erhalten werden können, vollkommen identisch.

Louvain, den 19. October 1877.

**466. A. Friedel, J. Crafts und E. Ador: Synthese der Benzoesäure und des Benzophenons mit Hilfe des Chlorkohlenoxyds.**

(Eingegangen am 24. September.)

Obgleich Berthelot und andere Chemiker das Benzoylchlorür nicht nach der Formel



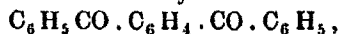
erhalten konnten und obschon Zwei von uns versucht hatten, Chlorkohlensäureäther auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium einwirken zu lassen, jedoch ohne Resultate zu erlangen, interessirte es uns, zu sehen, ob nicht Chlorkohlenoxyd und Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium auf einander einwirken würden.

Das Resultat übertraf unsere Erwartungen. Die Reaction findet ohne Erwärmen statt und es entstehen wenig Nebenprodukte, aber als Hauptprodukt erhält man nicht das Benzoylchlorür, sondern Benzophenon, was leicht verständlich ist, da in einer früheren Notiz<sup>1)</sup> gezeigt wurde, dass das letztere leicht aus Benzoylchlorür und Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium entsteht. Will man eine grössere

<sup>1)</sup> Compt. rend. 18. Juni 1877.

Menge Benzoylchlorür erlangen, so muss man einen Theil des Chlorkohlenoxyds opfern und die Reaction des Chloraluminiums auf das Gemisch unterbrechen ehe sie vollendet ist. Unsere Hoffnung, eine industrielle Darstellungsmethode gefunden zu haben, ist betrogen, aber das Verfahren, welches wir jetzt für die Bereitung des Benzophenons gefunden haben, ist im Grossen brauchbar, sobald diese Substanz in der Industrie Verwendung findet, denn man kann mit geringen Kosten sowohl Chlorkohlenoxyd wie Chloraluminium darstellen.

In dem ersten Versuch, den wir anstellten, durchstrich das nach der gewöhnlichen Art durch Passirenlassen gleicher Volume Kohlenoxyd und Chlor durch den Sonnenstrahlen ausgesetzte Flaschen bereitete Chlorkohlenoxyd zuerst eine Benzol enthaltende, gleichfalls der Sonne ausgesetzte Flasche, hierauf eine lange, metallisches Zink enthaltende Röhre, die überschüssiges Chlor zurückhalten sollte, und schliesslich wurde das Gas durch zehn Benzol und 10—20 Gr. Chloraluminium enthaltende Kolben geleitet. Die Operation wurde ohne zu kühlen 6—10 Stunden im Gang erhalten. Am Schlusse derselben enthielt jeder Kolben, besonder aber der erste, Benzophenon in Benzol gelöst. Man gewinnt es leicht, indem man Wasser hinzufügt, um das Chlorür zu zerstören, darauf das Benzol abdestillirt und den Rückstand mit Pottaschelösung behandelt. (Bei diesem ersten Versuche enthielt die Pottaschelösung nur Spuren Benzoesäure.) Das Benzophenon ist noch durch eine kleine Menge eines höher siedenden Oeles verunreinigt, welches sauerstoffreicher zu sein scheint, und ein Einwirkungsprodukt des Chlorkohlenoxyds auf das Benzophenon, vielleicht



sein könnte.

Man trennt das Benzophenon von der Hauptmenge dieses Oeles durch Krystallisation und zeigen die Krystalle die charakteristischen Formen des gewöhnlichen Benzophenons. Nach zwei- bis dreimaliger Destillation geht der grösste Theil bei 297—298° (nicht corr. Bar. 730 Mm.) über, aber der Schmelzpunkt liegt bei 43—44.2° an Stelle von 46—48°. Vergebens nahmen wir unsere Zuflucht zu fractionirten Destillationen und Krystallisationen bei verschiedenen Temperaturen, der Schmelz- und Siedepunkt änderte sich nicht.

Es ist hier zu bemerken, dass die Löslichkeit des Benzophenons in Alkohol bei Abkühlung desselben auf — 10 bis — 12° sehr vermindert wird; bei dieser Temperatur scheidet es sich vollkommen in Form feiner Nadeln aus.

Obgleich die physikalischen Eigenschaften unseres Benzophenons uns seine Reinheit zeigten, wurden bei der Analyse desselben immer 1—2 pCt. Kohlenstoff weniger als die Theorie fordert gefunden. In der Voraussetzung, dass das besprochene Oel die Ursache sei, und nachdem wir bemerkt hatten, dass es weniger als das Benzophenon in

verdünntem Alkohol löslich ist, versuchten wir es mit der fractionirten Fällung. Die letzten durch Wasser ausgefällten Portionen zeigten einen höheren Schmelzpunkt und bei einer neuen Darstellung, von der wir gleich sprechen werden, schmolz das auf diese Weise gereinigte Benzophenon bei  $46^{\circ}$  und siedete bei  $296.7\text{--}297^{\circ}$ . (Bar. 730 M. Thermometer bis  $50^{\circ}$  im Dampf.) Bei der Analyse gaben 0.1972 Gr. Substanz 0.6182  $\text{CO}_2$  und 0.0944  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet.	Gefunden.
C	85.71	85.50
H	5.49	5.33

Bei dem zweiten Versuch suchten wir durch Vermehrung der Menge des angewendeten Chlorkohlenoxyds in Bezug zum Benzol mehr Benzoëssäure zu erhalten; zu diesem Zwecke liessen wir das Gas durch abgekühltes Benzol absorbiren. Da das Benzol bei  $+8^{\circ}$  krystallisirt und das Chlorkohlenoxyd bei derselben Temperatur siedet, so braucht man anfangs nur mässig zu kühlen aber bald wird der Gefrierpunkt niedriger gemäss der Absorption des Gases, so dass nach einiger Zeit das Benzol, selbst auf  $-18^{\circ}$  abgekühlt, nicht mehr krystallisirt. Die Absorption des Chlorkohlenoxyds durch Benzol hat also bei niederer Temperatur keine Grenze; das Gas condensirt sich vollkommen. Wird eine Lösung von Chlorkohlenoxyd in Benzol durch Kälte concentrirt, so findet sich ersteres fast ganz im flüssig-gebliebenen Theile. Toluol und Xylol absorbiren das Chlorkohlenoxyd noch besser wie Benzol.

Unsere Versuche zeigen, dass dies eine sehr gute Methode zur Darstellung flüssigen Chlorkohlenoxyds ist. So wurden 250 Gr. Benzol, die in der Kälte 160 Gr. Gas aufgenommen hatten, vier Stunden lang erwärmt, zuerst auf  $30^{\circ}$ , dann nach und nach auf  $60^{\circ}$ . Bei dieser Temperatur enthielt das wieder abgekühlte Benzol noch 47 Gr. Chlorkohlenoxyd; die 113 Gr., welche sich verflüchtigt hatten, wurden leicht und vollkommen in einem auf  $-10^{\circ}$  abgekühlten Kolben bei einem Ueberdruck von 12 C. Quecksilber condensirt.

1. Versuch. Wir liessen einen schnellen Strom von Chlorkohlenoxyd drei Stunden lang durch zwei mit je 200 Gr. Benzol beschickte, bis zur partiellen Krystallisation abgekühlte Kolben streichen; der erste absorbirte 110 Gr. und der zweite 30 Gr. Letzterer musste von Zeit zu Zeit aus der Kältemischung genommen werden, damit sich die Röhren nicht verstopften. Man kann also, wie man sieht, leicht täglich 300—400 Gr. flüssiges Chlorkohlenoxyd darstellen.

Der Inhalt der ersten Flasche wurde mit 72 Gr. Chloraluminium behandelt, welche in kleinen Mengen viertelstündlich hinzugefügt wurden; die Reaction beginnt bei gewöhnlicher Temperatur, setzt sich ohne grosse Wärmeentwicklung fort, und es entweicht ein regelmässiger Salzsäurestrom. Um möglichst wenig Chlorkohlenoxyd durch

die Salzsäureentwicklung zu verlieren, kühlten wir von Zeit zu Zeit den Kolben mit Eiswasser; lässt man ihn auf 0° oder etwas darüber erkalten, so hört die Reaction auf. Man lässt die Einwirkung sich während 20 Stunden vollziehen und bringt nach Verlauf dieser Zeit das Hinzufügen einer neuen Menge Chloraluminium keine Salzsäureentwicklung mehr hervor. Das Produkt wurde mit Wasser behandelt, dann die Benzollösung mit schwacher Pottaschelösung gewaschen und das Benzol abdestillirt. Man erhielt (die erste Menge wurde zweimal destillirt):

90—290° (uncorr.)	3.5 Gr.
290—297	4.0 -
297—305	65.0 -
305—315	3.5 -
315—345	2.0 -

Sa. 78.0 Gr.

Alle diese Portionen (ausgenommen die letzte) bestehen ausschliesslich aus Benzophenon, welches leicht rein zu erhalten ist. Trotz der grossen Menge von Chlorkohlenoxyd erhielten wir bei diesem Versuch nur Spuren von Benzoëssäure.

Der Inhalt des zweiten Kolbens, bestehend aus 200 Gr. Benzol und 30 Gr. Chlorkohlenoxyd wurden mit 43 Gr. Chloraluminium behandelt und erhielten wir:

90—290° (uncorr.)	3.0 Gr.
290—297	2.5 -
297—305	28.0 -
305—315	5.0 -
315—345	1.0 -

Sa. 39.5 Gr.

und auch nur Spuren von Benzoëssäure.

2. Versuch. Die Resultate sind verschieden, wenn man das Aluminiumchlorid nur verhältnissmässig kurze Zeit einwirken lässt. 200 Gr. Benzol, welche 25 Gr. Chlorkohlenoxyd absorbirt hatten, wurden abgekühlt bis 115 Gr. Benzol auskrystallisirt waren. Der flüssig gebliebene, fast das ganze Chlorkohlenoxyd enthaltende Theil wurde allein mit 30 Gr. Chloraluminium behandelt, welche im Laufe von  $\frac{1}{2}$  Stunden in kleinen Portionen zugefügt wurden, worauf die Einwirkung durch Wasserzusatz unterbrochen wurde. Das Produkt zeigte nach dem Absieden einen starken Geruch nach Benzoylchlorür, und gab eine mit wenig Alkohol behandelte Probe den charakteristischen Geruch des Benzoëssäureäthers. 0.55 Gr. reine Benzoëssäure konnte man durch Aether aus der wässerigen Lösung oder durch Pottasche aus der Lösung in Benzol ausziehen. Das Resultat der Destillation war folgendes:

100—290° (uncorr.)	0.5 Gr.
290—297	2.5 -
297—305	7.5 -
305—335	1.5 -
335—360	1.5 -

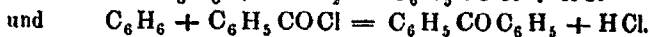
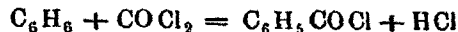
Sa. 18.5 Gr.

Dieses Experiment beweist, dass die beste Bedingung für die Bildung des Benzoylchlorürs eine kurze Dauer der Einwirkung des Chloraluminiums ist, so dass dieses Agens dasselbe nicht bei Gegenwart von Benzol in Benzophenon verwandeln kann. — Die erhaltene Benzoësäure siedete bei 243—245° (nicht corr. Bar. 730 Mm.) und schmolz bei 120.8°. Aus einem Theil wurde das Silbersalz dargestellt, das aus der wässrigen Lösung beim Erkalten in den bekannten Blättchen des Silberbenzoates sich absetzte. 0.2445 Gr. desselben gaben 0.116 Ag.

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	47.15	47.44

3. Versuch. 227 Gr. Benzol absorbirten 64 Gr. Chlorkohlenoxyd in 3 Stunden; es wurden 40 Gr. Chloraluminium zugefügt und die Reaction eine Stunde lang im Gang erhalten. Die Menge der Benzoësäure schien grösser zu sein wie beim zweiten Versuch. —

Nach diesen Versuchen kann man die Vorgänge wie folgt formuliren:



Wir setzen die Versuche fort und haben bereits analoge Körper mit Toluol und Xylol erhalten. Der Anthrachinongruppe angehörige Verbindungen konnten wir noch nicht darstellen und scheint sich der Körper  $\text{C}_6\text{H}_4 = \text{CO}$  nach dieser Reaction nicht zu bilden, obgleich es theoretisch nicht unmöglich ist.

Genf, September 1877.

#### 487. R. J. Friswell u. A. J. Greenaway: Ueber Thalliumplatincyanid.

(Eingegangen am 22. October.)

Im Jahre 1871 legte der Eine von uns der „Chem. soc.“<sup>1)</sup> die Beschreibung einer Verbindung von Thalliumplatincyanid mit Thalliumcarbonat vor. Der fragliche Körper bildet dunkel rothe Krystalle mit grünem, metallischen Reflex und liefert bei der Analyse zur Formel  $\text{Ti}_2\text{PtCy}_4\text{CO}_3\text{Ti}_2$  führende Zahlen. In derselben Mittheilung wurde ferner angegeben, dass beim Behandeln obigen Salzes mit warmer

<sup>1)</sup> Chem. soc. Journ., Vol. XXIV, p. 461.

Salpetersäure und Umkrystallisiren des unlöslichen Rückstandes aus Wasser farblose Krystalle erhalten werden, die bei der Analyse gut zur Formel  $\text{Pt}_2\text{Cy}_4$  stimmende Zahlen gaben.

Wir haben nun gefunden, dass Carstanjen <sup>1)</sup> im Jahre 1867 folgende Methode zur Darstellung des Thalliumplatincyanids angegeben hat. — „Ich neutralisirte durch sorgfältiges Abdampfen concentrirte Platincyanwasserstoffsäure mit Thalliumcarbonat. . . Ich erhielt aus der freiwillig verdunsteten Lösung blutrothe Nadeln von  $\text{PtCyTlCy}$ . Die Krystalle zeigten im reflectirten Lichte eine prächtig metallisch grün irisirende Oberfläche.“

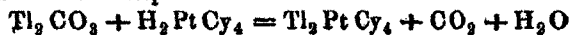
Da diese Resultate nicht mit den von dem Einen von uns erhaltenen im Einklang sind, und von Carstanjen keine Analyse gegeben ist, beschlossen wir den Gegenstand von neuem zu untersuchen, um so mehr, da Carstanjen's Beschreibung des Thalliumplatincyanids die einzige ist, die wir finden konnten.

Platincyanwasserstoffsäure wurde dargestellt durch Lösen von Platinchlorid in Cyankalium, Wiederauflösen der erhaltenen Krystalle in Wasser und Ausfällen des Kupferplatincyanids durch Hinzufügen von Kupfersulfat. Das Kupfersalz wurde sorgfältig gewaschen, dann mit einem Ueberschuss von Bariumhydrat gekocht, die Lösung vom Kupferoxyd abfiltrirt, zum Sieden erhitzt, und ein Kohlensäurestrom durch dieselbe geleitet. Nach dem Abfiltriren vom Bariumcarbonat krystallisirte das Bariumplatincyanid. Die Krystalle des letzteren wurden in Wasser gelöst und verdünnte Schwefelsäure vorsichtig so lange zu der kochenden Lösung hinzugefügt, als noch ein Niederschlag von Bariumsulfat entstand; dieser wurde durch Filtration entfernt, das Filtrat zur Trockne gebracht und mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdampfen orangerothe Krusten von Platincyanwasserstoffsäure. Wir erwähnen hier, dass das Ausfällen des Bariumsalzes mit Schwefelsäure ein sehr mühsamer Process ist, selbst wenn die Lösungen heiss und verdünnt sind, und es nicht leicht ist den Punkt zu treffen, bei welchem vollständiges Ausfällen des Bariumsulfates stattfindet. Die geringste Menge Schwefelsäure veranlasst eine erhebliche Zersetzung der Platincyanwasserstoffsäure sobald als die Lösung anfängt concentrirt zu werden, während jede Menge unzersetzten Bariumsalzes einen gleichen Verlust an Material darstellt.

Wir fanden als Resultat mehrerer Versuche, dass die vortheilhafteste Methode die ist, sowohl das Salz, als auch die Schwefelsäure recht genau nach den berechneten, verlangten Mengen abzuwiegen.

<sup>1)</sup> Journ. f. pract. Chemie CII, S. 144; Jahresber. 1867, S. 281; Watts' Dict., Supp. II, S. 536.

Zu einer gewogenen Menge der so bereiteten Säure wurde Thalliumcarbonat entsprechend der Formel



hinzugefügt, die Lösung gekocht und zur Krystallisation hingestellt. Das Resultat war ein farbloses, neutrales Salz. Zu einer zweiten, ebenfalls gewogenen Portion wurde doppelt so viel Thalliumcarbonat hinzugegeben, die Lösung auch zum Sieden erhitzt und beim Abkühlen schied sich das in der früheren Mittheilung beschriebene, dunkelrothe Salz ab.

Um die Sache endgültig zu entscheiden, entschlossen wir uns einen Versuch anzustellen, in dem kein Thalliumcarbonat angewendet, demgemäss das Bariumplatincyand durch Hinzufügen von Thalliumsulfat zersetzt, das ausgefällte Bariumsulfat durch Filtriren entfernt und das Filtrat krystallisirt wurde. Die erhaltenen schweren Krystalle waren vollkommen farblos und hatten denselben silberartigen Glanz und dasselbe Aussehen, wie die durch Behandeln von  $\text{PtCy}_4$ ,  $\text{Th}_2$ ,  $\text{Th}_2\text{CO}_3$  mit warmer Salpetersäure oder die durch genaues Neutralisiren von  $\text{H}_2\text{PtCy}_4$  mit  $\text{Th}_2\text{CO}_3$  erhaltenen.

In der früheren Mittheilung machte der Eine von uns auf den grossen Werth der Verbrennungsmethode von Frankland und Armstrong für Wasseranalysen in Bezug auf die organischen Analysen im Allgemeinen aufmerksam. Wir haben hier, wie früher, unsere Analysen nach dieser Methode ausgeführt.

0.1349 Gr. des Salzes gaben 0.00891 C und 0.01047 N; und in einer Platinbestimmung gaben 0.6215 Gr. 0.1746 Pt. Diese Resultate (a) stehen in vollkommenem Einklang mit den früher von Einem von uns bei der Analyse des bei Behandlung des rothen Salzes mit einer Säure (b) gewonnenen Platincyands erhaltenen, und stellen wir dieselben zur Vergleichung nebeneinander:

	Berechnet.		Gefunden.	
			a.	b.
Th <sub>2</sub>	408	57.51	—	—
Pt	197.4	27.82	28.09	—
C <sub>4</sub>	48	6.76	6.60	6.78
N <sub>4</sub>	56	7.89	7.76	7.91
	709.4	99.98		

Wir denken, dass diese Zahlen deutlich zeigen, dass das von Carstanjen beschriebene Salz wirklich das Doppelcarbonat war, und dass Thalliumplatincyand eine farblose Verbindung ist.

Schliesslich sagen wir unserm Freunde, Hrn. T. Farries, besten Dank für die freundliche Ueberlassung des zu diesen Versuchen erforderlichen Thalliumcarbonates.



468. Chichester A. Bell: Ueber Derivate des Pyrrols und die Constitution derselben.

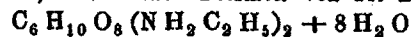
(Eingegangen am 18. October.)

In einer vorläufigen Notiz (diese Ber. IX, 935) theilte ich mit, dass, wenn schleimsaures Aethylamin einer Temperatur von 160° C. unterworfen wird, es unter Bildung eines Aethylderivates des Pyrrols zerlegt wird und sprach die Absicht aus, schleimsaure primäre, secundäre und tertiäre Amine der Einwirkung der Hitze zu unterwerfen. Die bisher veröffentlichten Versuche lassen es unentschieden, ob das Pyrrol als Amid- oder Imidbase zu betrachten ist, obgleich die Beobachtungen von Wichelhaus<sup>1)</sup> es wahrscheinlich machen, dass letzteres die richtige Auffassung sei. Die folgenden Versuche wurden daher unternommen, um erstens sich zu vergewissern, ob die schleimsauren primären, secundären und tertiären Amine bei der Destillation Derivate des Pyrrols geben, zweitens die Beziehungen des letzteren zum schleimsauren Ammonium aufzufinden und drittens um sich Körper zu verschaffen, welche, von ähnlicher Constitution wie das Pyrrol, vermöge ihrer grösseren Beständigkeit die Constitution festzustellen erlauben. Die meisten dieser Versuche sind bereits in einer Mittheilung an die Royal Irish Academy<sup>2)</sup> vom 22. Januar beschrieben und war es meine Absicht, die Veröffentlichung derselben in diesen Berichten zu verschieben, bis sie weiter fortgeschritten waren. Indessen hat sich inzwischen Hr. Robert Schiff<sup>3)</sup> mit demselben Gegenstande beschäftigt, und so kann ich nicht länger mit der Veröffentlichung der Versuche zögern, obschon mancherlei Umstände mich verhindert haben, dieselben zu beendigen.

In den folgenden Versuchen wurde die grösste Sorgfalt auf die Reinheit des zur Anwendung kommenden Materials verwendet, da hierdurch die Resultate wesentlich beeinflusst werden. Die verschiedenen schleimsauren Salze kann man leicht erhalten, indem man die Schleimsäure in den wässerigen Lösungen der Amine löst. Alle Destillationen wurden im Paraffinbade bei ungefähr 180—200° C. ausgeführt.

Destillation von schleimsaurem Aethylamin.

Aus einer kalt gesättigten Lösung scheidet sich dies Salz in durchsichtigen, schiefen, rhombischen Prismen von der Zusammensetzung



aus. An der Luft verwittert es, am Wasserbade getrocknet, verliert es etwas Aethylamin; man trocknet es daher am besten im Vacuum

<sup>1)</sup> Wichelhaus, diese Ber. I, 268.

<sup>2)</sup> Proceedings of the Royal Irish Academy 2. Ser., Vol. III (Sc.), p. 83.

<sup>3)</sup> Diese Berichte X, 1500.

über Schwefelsäure. Aus heissem Wasser oder siedendem Alkohol krystallisirt das Salz wasserfrei.

Bei der Destillation des gut getrockneten Salzes erhält man, wie vorläufig erwähnt, ein Gemisch einer wässerigen und öligen Flüssigkeit, und in der Retorte befindet sich eine mit einem Oel durchtränkte Krystallmasse. Der ölige Theil des Destillates besteht zu ungefähr gleichen Theilen aus zwei Körpern, welche bei  $131^{\circ}$  und  $269-270^{\circ}$  sieden. Ungeachtet des grossen Unterschiedes in den Siedepunkten können sie nur durch wiederholte Destillationen vollkommen getrennt werden. Der letztere erstarrt im Zustande der Reinheit alsbald zu einer Krystallmasse von grossen, schön ausgebildeten Prismen. Das in der Retorte zurückbleibende Oel besteht aus demselben Körper und kann leicht durch kalten Alkohol von den Krystallen getrennt werden. Nach Verjagen des Alkohols wird es am besten durch Destillation im Dampfströme gereinigt. Die zurückbleibenden Krystalle können leicht durch Krystallisation aus kochendem Spiritus rein erhalten werden.

Die bei  $131^{\circ}$  siedende Flüssigkeit besteht aus Aethylpyrrol, von dem bereits eine Analyse vorliegt. Aethylpyrrol ist eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.9042 bei  $10^{\circ}$  C. Es besitzt einen sehr dem Pyrrol ähnlichen, aber noch zu unterscheidenden Geruch. Wie dieser Körper ist es sehr wenig löslich in kaltem Wasser oder verdünnten Säuren, leicht in concentrirter Salz-, Salpeter- oder Essigsäure. Schwefelsäure löst es auch und giebt eine dunkelfarbige Lösung, welche mit Kaliumbichromat ein tiefes Schwarz giebt. Sein Dampf färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan intensiv hochroth. Mit alkoholischem Quecksilberchlorid giebt es einen weissen Niederschlag. Seine alkoholische Lösung giebt eine dunkle Färbung mit Platinchlorid, aber keinen Niederschlag, selbst beim Stehen durch vierundzwanzig Stunden (Unterschied vom Pyrrol).

Durch ihr Verhalten gegen concentrirte Säuren sind die beiden Basen auffallend verschieden. Kocht man Pyrrol mit starker Salzsäure, so wird es in wenigen Augenblicken in eine gallertartige Masse von Pyrrolroth verwandelt, während man das Aethylderivat längere Zeit mit der concentrirten Säure kochen kann und es nachher bei der Verdünnung unverändert wieder ausfällt. Sowohl Pyrrol wie Aethylpyrrol werden beim gelinden Erwärmen durch starke Salpetersäure mit explosiver Gewalt oxydirt; in der Kälte wird ersteres schnell in Pyrrolroth verwandelt. Löst man Aethylpyrrol in einer kleinen Menge kalter Salpetersäure, so lässt die Lösung nach einigem Stehen eine dicke, ölige Flüssigkeit fallen, die durch geringen Zusatz von Säure von neuem gelöst wird, um bald wieder zu erscheinen. Durch Waschen mit Wasser von Salpetersäure und Pyrrol befreit, giebt diese Flüssigkeit nicht die Fichtenspanreaction, weder allein, noch mit Kali

erhitzt. Sie ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein Nitroprodukt, welches ich weiter untersuchen werde.

Auf Kalium scheint das Aethylpyrrol nicht einzuwirken; die geringe Wasserstoffentwicklung, die ich bemerkt habe, rührt offenbar von Verunreinigungen her, welche sehr schwer zu entfernen sind. Diese Thatsache ist von grosser Wichtigkeit, da Pyrrol auf das Metall energisch einwirkt.

Mit Benzoylchlorid gemischt, bleibt das Aethylpyrrol in der Kälte unverändert, und erst beim längeren Erhitzen der Mischung bilden sich harzige Produkte.

Mit Bromwasser geschüttelt, liefert diese Base einen bei 90° C. schmelzenden Körper, der, unlöslich in Wasser, aus Spiritus, in dem er sich wenig in der Kälte löst, in Nadeln krystallisirt. Eine Brombestimmung ergab:

Berechnet für $C_4H_4Br_4NC_2H_5$ .		Gefunden.
Br	77.10	76.32.

Dieser Körper wird weiter untersucht. Ich will hier nur bemerken, dass Schiff's Acetylpyrrol nur ein Additionsprodukt mit zwei Atomen Brom liefert. Bei der Darstellung des Aethylderivates bleibt viel von der Base unverändert, wenn weniger als vier Atome Brom angewendet wurden.

Die Substanz siedet bei 269—270° und wird durch vorsichtige Trennung von ihrer wässerigen Lösung in prächtigen Prismen erhalten, welche in vollkommen trockenem Zustande bei 43—44° schmelzen. Die Analysen zeigten, dass sie ein Derivat von Schwanert's Carbo-pyrrolamid ist.

	Berechnet für $C_5H_4(C_2H_5)_2N_2O$ .	Gefunden.	
		I.	II.
C	65.06	64.56	64.68
H	8.43	Ging verloren.	8.81
N	16.86	16.68	—

Der reine Körper ist luftbeständig und kann unzersetzt destillirt werden. Sogar bei längerem Sieden mit Bariumhydrat oder wässerigem oder alkoholischem Kali wird er nur wenig angegriffen. Von starken Säuren wird er leicht gelöst, jedoch durch Verdünnung unverändert wiedererhalten.

Mit Bromwasser geschüttelt, liefert er zwei Produkte. Eins derselben ist in Wasser wenig löslich und besitzt saure Eigenschaften. Das andere ist unlöslich, schmilzt bei 101—102° und scheint ein Additionsprodukt mit zwei Atomen Brom zu sein. Beide werden augenblicklich untersucht.

Im zugeschmolzenen Rohr mit alkoholischem Kali auf 120—130° erhitzt, giebt der Körper Aethylamin und das Kaliumsalz einer einbasischen Säure  $C_4H_3N(C_2H_5)COOH$ . Aus einer wässerigen Lösung

des Salzes wird die Säure leicht durch Zusatz von Salzsäure erhalten, wobei man ein Steigen der Temperatur oder einen Säureüberschuss zu vermeiden Sorge trägt. Die Säure kann aus heissem (nicht kochendem) Wasser in feinen, seidenartigen Nadeln vom Schmelzpunkte  $78^{\circ}$  erhalten werden. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig. In Glasgefäßen ist ihre heisse Lösung ziemlich stabil, raube Oberflächen oder verdünnte Säuren veranlassen ihre schnelle Zersetzung in Kohlensäure und  $C_4H_4N(C_2H_5)$ . Etwas über  $100^{\circ}$  C. zersetzt sich die trockene Säure. Ihre Alkali und alkalischen Erdsalze sind leicht löslich. Das Silbersalz krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Nadeln, welche sich beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung zersetzen. Mit Sand gemischt, gab es beim Glühen 43.89 pCt. Silber, die Formel  $C_4H_3N(C_2H_5)COOAg$  verlangt 43.9 pCt. Die Lösung der Säure gab mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

Die krystallinische Substanz, welche bei Behandlung des Retortenrückstandes mit verdünntem Alkohol zurückbleibt, und welche gereinigt kaum mehr als 3 pCt. vom scheimsauren Aethyl beträgt, ist löslich in concentrirten Säuren, fällt bei der Verdünnung aus und zeigt alle Eigenschaften eines Amids. Sie schmilzt bei  $229-230^{\circ}$  und ist vollkommen unlöslich in Wasser. Sie kann unverändert sublimirt werden und wird durch kochendes, wässriges oder alkoholisches Kali nicht angegriffen. Im Reagenzglas mit Natronkalk erhitzt, wird sie theilweise zersetzt und giebt Aethylamin und Aethylpyrrol. Sie krystallisirt in Nadeln und führten ihre Analysen zur Formel  $C_{12}H_{19}N_3O_2$

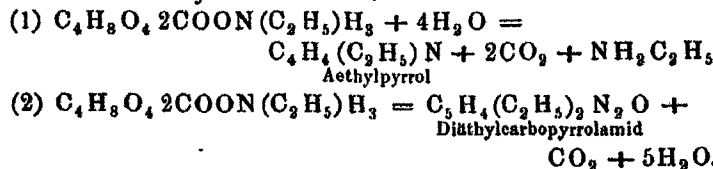
	Berechnet für $C_{12}H_{19}N_3O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	60.76	60.80	60.51
H	8.14	8.28	8.51
N	17.72	17.88	17.55.

Diese Formel ist die eines Körpers, der sich vom Diäthylcarbo-  
pyrrolamid dadurch unterscheidet, dass er die Gruppe  $(CONHC_2H_5)$   
zweimal statt einmal enthält. Und wenn man den Körper mit starkem  
alkoholischem Kali auf  $130^{\circ}$  erhitzt, so giebt er wirklich Aethyl-  
amin ab, und lange Nadeln des Kaliumsalzes einer scheinbar zwei-  
basischen Säure durchsetzen die Röhre. Aus einer wässrigen Lösung  
dieses Salzes wird die Säure durch Ausfällen mit Salzsäure als weisses,  
in kalten und warmem Wasser unlösliches Pulver erhalten. Aus ver-  
dünntem Alkohol krystallisirt sie in Nadeln, welche, im Capillarrohr  
erhitzt, sich bei  $250^{\circ}$  unter gleichzeitiger Zersetzung in Aethylpyrrol  
und Kohlensäure verflüchtigen ohne zu schmelzen. Durch concentrirte  
Säuren in der Kälte, sowie durch langes Kochen mit verdünnten  
wird sie auch langsam zersetzt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

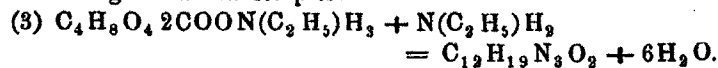
	Berechnet für	Gefunden.
	$C_4H_9N(C_2H_5)(COOH)_2$	
C	52.46	52.26
H	4.91	5.27

Durch den zufälligen Gebrauch eines unreinen Natronkalks gab eine Stickstoffbestimmung ein etwa 3 pCt. zu hohes Resultat. Das Silbersalz ist vollkommen unlöslich in Wasser und gab beim Glühen 53.97 pCt. Silber. Die Formel  $C_4H_9N(C_2H_5)(COOAg)_2$  verlangt 54.4 pCt. Sobald ich eine vortheilhaftere Methode der Darstellung dieses Körpers gefunden habe, werde ich ihn weiter untersuchen.

Folgende Reactionen gehen bei der trocknen Destillation des schleimsauren Aethylamins vor sich.



Um die Bildung des dritten Produktes  $C_{12}H_{19}N_3O_2$  zu erklären, müssen wir annehmen, dass ein Molekül Aethylamin, frei geworden nach Gleichung (1), in Reaction tritt mit einem Molekül unzersetzten schleimsauren Aethylamins unter Freiwerden von Wasser und Bildung des neuen Körpers:

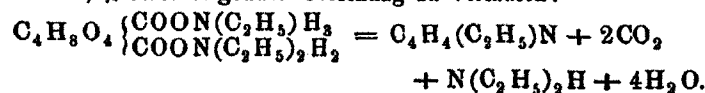


Für den Körper  $C_{12}H_{19}N_3O_2$  scheint der Name Triäthyl-dicarbopyrrolamid und für die entsprechende Säure der Name Aethyldicarbopyrrolsäure passend.

Das Amid. Die Menge des erhaltenen Amides nimmt zu mit der Reinheit und Trockenheit des angewendeten Salzes und der Langsamkeit der Ausführung der Destillation. Die Anwesenheit von einer nur kleinen Menge von Di- oder Triäthylamin verhindert sein Erscheinen gänzlich. Dies erklärt sich leicht, seit ich gefunden habe, dass beim Erhitzen einer Mischung von schleimsaurem Aethylamin und Diäthylamin die ausgetriebene freie Base hauptsächlich aus Diäthylamin besteht, welches offenbar nicht mit in Reaction (3) treten konnte.

In der That ist die Ausbeute an Aethylpyrrol unter diesen Umständen grösser, als wenn man das reine primäre Amin anwendet.

Im Fall eines Doppelsalzes von primärem und secundärem Aethylamin zum Beispiel scheint die Reaction hauptsächlich, wenn nicht quantitativ, gemäss folgender Gleichung zu verlaufen:



Bei der Darstellung des Aethylpyrrols liefert das Basengemisch beim Digeriren Aethyljodid und Ammoniak und kann man nach Entfernung des letzteren ersteres mit Vortheil verwenden.

Ich habe auch andere Derivate des Pyrrols dargestellt, gebe aber nur eine kurze Beschreibung derselben. Die vollständigen analytischen Einzelheiten sind a. a. O. veröffentlicht <sup>1)</sup>.

Schleimsaures Methylamin (ein wasserfreies Salz, leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol) liefert bei der Destillation Methylpyrrol, eine farblose, dem Aethylpyrrol in Geruch und Eigenschaften äusserst ähnliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.9203 bei 10° C. und bei 112—113° C. siedend und Dimethylcarbopyrrolamid, welches in glänzenden Schuppen oder massiven Prismen krystallisirt und sich leichter wie das entsprechende Aethylderivat in Wasser löst. Es schmilzt bei 89—90° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Neben diesen bildet sich in sehr kleinen Mengen ein Körper, welcher nach Löslichkeit und Reactionen Triäthylidcarbopyrrolamid zu sein scheint. Seine Menge war zur Analyse nicht ausreichend.

Methylcarbopyrrolsäure schmilzt bei 135° C. und bildet ein sehr schwer lösliches Silbersalz.

Schleimsaures Amylamin (in Wasser leicht lösliche Prismen) liefert eine geringe Menge Amylpyrrol. Dies stellt eine Flüssigkeit von angenehmem aber starkem Geruch dar, die bei 180—184° siedet und bei 10° C. das spec. Gew. 0.8786 besitzt. Es kann nur schwierig vom Diamylcarbopyrrolamid, welches aus verdünntem Alkohol in bei 77° C. schmelzenden Prismen krystallisirt, getrennt werden. Letztere sind nahezu unlöslich in Wasser. Die entsprechende Säure konnte ich nicht erhalten.

Es ist zunächst interessant, das Verhalten von schleimsauren secundären und tertiären Aminen gegen Hitze zu beobachten und habe ich die Salze des Diäthyl-, Diamyl- und Triäthylamins destillirt. Es sind gut krystallisirte, sehr lösliche Verbindungen. Beim Erhitzen auf 180° lieferten sie Kohlensäure, während fast die ganze Menge des Amins, neben Wasser, sich in der Vorlage vorfand. In der Retorte blieb in jedem Falle eine theerartige Masse zurück, aus welcher nichts für die Analyse sich Eignendes ausgezogen werden konnte. Beim Diäthyl- und Diamylamin bildeten sich in geringer Menge die oben beschriebenen Aethyl- und Amylbasen, offenbar von der Anwesenheit einiger primärer Amine herrührend <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Proceedings of the Royal Irish Academy. Loc. cit.

<sup>2)</sup> Es wurde schon mehrmals gezeigt, dass es unmöglich ist durch fractionirte Destillation der Basen selbst oder durch Einwirkung von Oxaläther auf dieselben

Die folgende Tabelle enthält einige Derivate des Pyrrols. Die Schmelzpunkte bieten einige merkwürdige Unregelmässigkeiten dar.

	Schmelzpunkt.		Schmelzpunkt.
Pyrrol . . .	133°	Carbopyrrolamid . . .	173°
Methylpyrrol	112—113°	Dimethylcarbopyrrolamid	89—90°
Aethylpyrrol	131°	Diäthylcarbopyrrolamid .	43—44°
Amylpyrrol .	180—184°	Diamylcarbopyrrolamid .	77°
		Schmelzpunkt.	
		Triäthylcarbopyrrolamid	229—230°
		Carbopyrrolsäure subli-	
		mirt bei . . . . .	190°
		Methylcarbopyrrolsäure .	135°
		Aethylcarbopyrrolsäure .	78°
		Aethylcarbopyrrolsäure	
		zersetzt sich bei . . . .	250°.

Es ist nun augenscheinlich, dass nur die schleimsauren primären Amine Pyrrol-derivate liefern können, und diese Thatsache zeigt im Verein mit den Eigenschaften dieser Derivate deutlich, dass die Formel des Pyrrols  $(C_4H_4)^{II}NH$  und nicht  $(C_4H_3)^I NH_2$  ist. In Bezug auf die niedrige Temperatur, bei der die Zersetzung der Schleimsäureverbindungen stattfindet, muss angenommen werden, dass in den oben beschriebenen Derivaten die Alkoholradikale mit dem Stickstoff verbunden sind. Zu diesen Schlüssen führen Hrn. Schiff's Versuche mit dem Acetylpyrrol ebenfalls. Da Methyl-, Aethyl- und Amylpyrrol nicht auf Kalium einwirken, so muss auch Kaliumpyrrol die Formel  $C_4H_4NK$  angewiesen werden. Hierzu bemerke ich, dass Lubawin<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Jodäthyl auf  $C_4H_4NK$  ein Aethylpyrrol erhalten hat, welches ganz von dem aus schleimsauren Aethylamin erhaltenen verschieden ist. Indessen abgesehen von der Thatsache, dass Lubawin's analytische Resultate nur annähernd sind, denke ich, kann man der Existenz eines Körpers, dessen Siedepunkt zu 155—175° angegeben ist, nicht viel Glauben schenken. Ich beabsichtige Lubawin's Versuch zu wiederholen.

Die zwei Körper  $C_4H_7NC_2H_5(CONHC_2H_5)_2$  und  
 $C_4H_7NC_2H_5(COOH)$

sind insofern von besonderem Interesse, weil sie die Bindeglieder zwischen Aethylpyrrol und schleimsaurem Aethyl bilden. Ich will hier eine interessante Parallele zwischen den Carboxyderivaten des Aethyl-

eine vollkommene Trennung von Aethyl- und Diäthylamin zu erreichen. Dieser Versuch beweist, dass es ebenso unmöglich ist, die Amylamine durch Destillation zu trennen. Das von mir angewandte Diamylamin siedete innerhalb weniger Grade zwischen 185—187° C. (welches sein wahrer Siedepunkt ist, nicht 170° C.) und enthielt dennoch eine nicht unbedeutliche Menge Amylamin.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Chemie [2] V, 899.

pyrrols und denen des von Limpricht und Fittig<sup>1)</sup> erhaltenen Tetraphenols ziehen.

Dehydroschleimsäure  $C_4H_2O(COOH)_2$ ,

Pyroschleimsäure  $C_4H_3O(COOH)$ ,

Tetraphenol  $C_4H_4O$ .

Aethylcarbopyrrolsäure  $C_4H_2N(C_2H_5)(COOH)_2$ ,

Aethylcarbopyrrolsäure  $C_4H_3N(C_2H_5)(COOH)$ ,

Aethylpyrrol  $C_4H_4N(C_2H_5)$ ,

Nicht nur die Formeln, sondern auch die Arten der Darstellung dieser Körper zeigen eine starke Analogie.

In meiner nächsten Mittheilung werde ich die Einwirkung der Wärme auf Ammonium- und Aethylaminsaccharat beschreiben und zugleich die Beziehungen von Pyrrol zu diesen Körpern wie zu den Glucosen studiren. Ich habe auch Versuche begonnen, die die Synthese des Pyrrols bezwecken. Ich erwähne hier, dass wenn man Diäthylamin durch eine bis zur beginnenden Rothgluth erhitze Röhre passiren lässt, sich Pyrrol in Menge bildet und leicht durch sein charakteristisches Verhalten erkannt werden kann.

#### 469. Peter Griess: Ueber Orthoazobenzoësäure.

(Eingegangen am 27. October.)

Obwohl ich diese Säure schon vor drei Jahren, gelegentlich meiner Untersuchungen „Ueber die Reductionsprodukte der Nitrobenzoësäure“ entdeckt habe,<sup>2)</sup> so unterliess ich es jedoch damals sie einer Beschreibung zu unterziehen, da Hr. Claus schon längere Zeit vorher darauf aufmerksam gemacht hatte, dass auch in seinem Laboratorium über dieselbe gearbeitet werde. In diesen Ber. VI, 723 führte er an, dass diese Säure „dieselben unhandlichen Eigenschaften theile wie ihre beiden Isomeren, und im Aeussern so gut wie gar nicht davon zu unterscheiden sei.“ Hiermit übereinstimmende Beobachtungen sind späterhin auch von Hrn. Fittica gemacht worden. „Die freien Azobenzoësäuren, aus den 3 Nitrobenzoësäuren nach der Strecker'schen Methode dargestellt“, sagt er, (Jahresber. 1875, 702) „unterscheiden sich fast gar nicht von einander; sie sind sämmtlich gelbbraun bis rothbraun, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Verbindungen.“ Weitere Mittheilungen über die Orthoazobenzoësäure sind, meines Wissens, seitdem nicht veröffentlicht worden, obwohl Hr. Claus vor nunmehr 2 Jahren angekündigt hat,<sup>3)</sup> „dass er mit seinen Schülern

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1198.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 1612.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VIII, 1875.



das Studium der 3 isomeren Azobenzoësäuren, so undankbar dasselbe immer auch sein mag, durchgeführt habe.“ Ich kann nicht umhin zu bemerken, dass meine Erfahrungen über die in Rede stehende Säure durchaus nicht mit denjenigen der HH. Claus und Fittica übereinstimmen, und ich kann mir dieses nur durch die Annahme erklären, dass sie dieselbe entweder gar nicht, oder doch nur in einem ganz unreinen Zustande, in den Händen gehabt haben. Ich habe immer darauf gewartet, dass die genannten Chemiker selbst Gelegenheit nehmen würden ihren Irrthum zu berichtigen, allein da hierüber nunmehr 3 Jahre verstrichen sind, so würde ich es für ungerechtfertigt halten noch länger mit der Veröffentlichung meiner eigenen Beobachtungen zu zögern. Was zunächst die Darstellung der Orthoazobenzoësäure betrifft, so geschieht diese genau in derselben Weise wie diejenige der Meta- und Paraazobenzoësäure, nämlich durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine möglichst concentrirte Lösung von Orthonitrobenzoësäure in starker Natronlauge. Nimmt man die Lösungen zu verdünnt, so entwickelt sich Ammoniak und es findet Rückbildung von Benzoësäure statt. Zweckmässig ist es ferner auch etwas mehr Natriumamalgam zu verwenden als der Theorie gemäss erforderlich ist, weil man sonst zu befürchten haben würde, die Azobenzoësäure gemischt zu erhalten mit etwas Oxyazobenzoësäure, deren Entfernung einigermassen beschwerlich sein würde. Sollte bei einem solchen Ueberschuss von Natriumamalgam ein kleiner Theil der Azobenzoësäure eine weitere Reduction zu Hydroazobenzoësäure erleiden, so ist dieser Uebelstand von weniger Belang, da letztere Säure sich von der ersteren mit der grössten Leichtigkeit trennen lässt. Man verdünnt zu diesem Zwecke die nach beendigter Reaction erhaltene tiefgelbe Auflösung mit viel Wasser und setzt dann Essigsäure im Ueberschuss zu, wodurch die vorhandene Hydrazobenzoësäure sofort vollständig ausgefällt wird, nicht aber die Azobenzoësäure, da deren Lösungen, in Gegenwart von viel essigsaurem Natron, wie es hier der Fall ist, durch Essigsäure keine Veränderung erleiden. Erst wenn man zu der filtrirten und zum Kochen erhitzten Lösung überschüssige Salzsäure fügt, wird auch die Azobenzoësäure als ein aus kleinen Nadelchen bestehender eigelber Niederschlag, und zwar so gut wie ganz vollkommen, ausgeschieden. Um sie vollständig rein zu erhalten, ist es in der Regel genügend, sie von der Mutterlauge zu befreien und nach dem Pressen zwischen Fliesspapier einigemal, mit Anwendung von etwas Thierkohle, aus kochendem Weingeist umzukrystallisiren. Verglichen mit ihren beiden Isomeren, der Meta- und Paraazobenzoësäure, ist dieselbe durch sehr schöne Eigenschaften ausgezeichnet, und namentlich gilt dieses auch von ihren Salzen, die zum Theil prachtvoll krystallisiren. Sie ist schon in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich und sehr leicht in heissem, woraus sie beim Abkühlen

in haarfeinen, dunkelgelben Nadeln anschießt. Von Wasser wird sie selbst bei Siedhitze nur spurenweise aufgenommen, etwas leichter von Aether, aber gar nicht von Benzol. Sie zeigt eine stark saure Reaction und ertheilt Wolle und Seide eine schwach gelbliche Farbe. Im Haarröhrchen schmilzt sie bei  $237^{\circ}$ , jedoch unter theilweiser Zersetzung, zu einem rothbraunen Oel. Stärker erhitzt, (am besten auf einem Sandbade in einer flachen Schale, über welche man einen langhalsigen Trichter gestülpt hat), verwandelt sie sich, unter Bildung von nur wenig Kohle, in einen neutralen Körper der in hellgelben, bei  $260^{\circ}$  noch nicht schmelzenden Blättchen absublimirt. Ihre Analyse gab mit der Formel  $C_{14}H_{10}N_2O_4$  übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet.		Gefunden.
$C_{14}$	168	62.22	62.10
$H_{10}$	10	3.71	3.92
$N_2$	28	10.37	—
$O_4$	64	23.70	—

#### Bariumsalz.

Es wurde durch Auflösen der Säure in Barytwasser, Ausfällen des überflüssigen Baryts durch Kohlensäure und Eindampfen des Filtrats erhalten. Dasselbe ist durch die Eigenschaft ausgezeichnet in zwei verschiedenen Formen zu krystallisiren, nämlich in goldgelben, glänzenden Nadeln und in honiggelben, grossen Prismen. Die Analyse hat ergeben, dass diese Verschiedenheit durch einen ungleichen Krystallwassergehalt bedingt ist. Während nämlich die Nadeln die Zusammensetzung  $C_{14}H_8N_2O_4, Ba + 9H_2O$  besitzen, kommt den Prismen die Formel  $C_{14}H_8N_2O_4, Ba + 7H_2O$  zu. Obwohl man es nicht immer in der Gewalt hat je nach Belieben die eine oder die andere Form zu erhalten, so scheinen sich jedoch die Nadeln vorzugsweise beim raschen und die Prismen beim langsamen Krystallisiren zu bilden. Beide Modificationen sind schon in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, sehr leicht in heissem und fast unlöslich in Alkohol.

#### Silbersalz.

Es bildet einen rothgelben, amorphen Niederschlag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_8N_2O_4, Ag_2$	
Ag	44.63	44.37.

Die Orthonitrobenzoesäure, welche zur Darstellung der im Obigen beschriebenen Azosäure diente, wurde nach dem früher von mir beschriebenen Verfahren<sup>1)</sup> aus dem Säuregemisch abgeschieden, das

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 526.

beim Nitriren der Benzoëssäure nach der Gerland'schen Methode entsteht. Ich habe angegeben,<sup>1)</sup> dass man so an 20 pCt. von dem Gewichte der angewandten Benzoëssäure erhalten könne. Obwohl diese Angabe nur auf einer ungefähren Schätzung beruhte, so habe ich mich doch bei einer neuen Darstellung durch genauere Wägungen überzeugt, dass sie von der Wahrheit nicht allzusehr entfernt war. Gleichzeitig habe ich auch noch die bei dieser Reaction ebenfalls stets auftretende Paranitrobenzoëssäure quantitativ bestimmt. Es wurden erhalten aus 4000 Gr. Benzoëssäure:

Orthonitrobenzoëssäure	347 Gr. = 17.4 pCt.
Paranitrobenzoëssäure	35 - = 1.8 -

Das Hauptprodukt der Reaction bestand natürlich aus Metanitrobenzoëssäure, wogegen ich das Auftreten der von Hrn. Fittica entdeckten „vierten und fünften Nitrobenzoëssäure“<sup>2)</sup> nicht beobachten konnte. Trotzdem aber bin ich weit entfernt davon, etwa die Existenz dieser Säuren in Frage stellen zu wollen, da es ja, um mich eines Ausspruchs von Liebig zu bedienen, immer sehr viel leichter ist eine Verbindung nicht zu erhalten als zu erhalten.

#### 470. H. Schröder: Ueber einfache Volumverhältnisse organischer Silbersalze.

(Eingegangen am 22. Oct.; verlesen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

I. In diesen Berichten IX, 1888—1893 und X, 848—853 habe ich für eine Reihe anorganischer und organischer Silbersalze sehr einfache Volumverhältnisse nachgewiesen. Ich habe seitdem eine Anzahl neuer Beobachtungen an organischen Silbersalzen der Fettsäurereihe ausgeführt, welche ich zunächst mittheile.

1) Propionsäure, von Trommsdorf bezogen, wurde durch reines Natriumcarbonat neutralisirt, und die Kohlensäure durch Schütteln und Zusatz von etwas Propionsäure im Ueberschuss möglichst entfernt. Diese Lösung wurde mit Silbernitratlösung gefällt, der Niederschlag reichlich mit Wasser gewaschen, durch Decantiren getrennt, und dann mit kochendem Wasser behandelt. Im Moment des Kochens färbt sich die Lösung schwach bräunlich. Die heiss filtrirte Lösung setzte im Dunkeln bis anderen Tags Krystallblättchen in flockigen Massen, fast silberglänzend, ab. Diese wurden abfiltrirt und im Dunkeln über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse ergab mir 59.6 pCt. Silber; die Rechnung für  $C_3H_5AgO_2$  verlangt 59.67 pCt.; also genau die beobachtete Menge.

<sup>1)</sup> Dasselbst VII, 1223, Anmerk.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 743.

Dieses krystallisirte propionsaure Silber =  $C_3H_5AgO_2$ ;  $m = 181$  gab mir, in Benzol gewogen  $s = 2.714$  (Schröder);  $v = 66.7$ .

2) Gährungsapronsäure, von Kahlbaum bezogen, wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt, wie oben mit Silbernitratlösung gefällt, und der Niederschlag durch Decantiren reichlich mit Wasser gewaschen. Ein Theil mit kochendem Wasser behandelt und heiss filtrirt, setzte beim Erkalten schöne Krystallnadeln oder Schuppen ab. Diese wurden filtrirt und über Schwefelsäure im Dunklen getrocknet.

Diese Substanz, das gährungsapronsäure Silber =  $C_6H_{11}AgO_2$ ;  $m = 223$ , krystallisirt, gab mir in Benzol gewogen  $s = 2.053$  (Schröder);  $v = 108.6$ .

Die gleiche Substanz mit Aether ausgewaschen, an der Luft im Dunklen getrocknet und durch Glühen analysirt, ergab mir, 48.9 pCt. Silber. Die Rechnung verlangt 48.4 pCt.

3) Das gefällte gährungsapronsäure Silber ist rein weiss, und bleibt auch rein weiss nach der Wägung in Benzol, Auswaschen mit Aether und Trocknen an der Luft bei Ausschluss von Lichteinwirkung. Es ist jedoch so fein vertheilt, dass es beim Rühren unter Benzol eine so feine Aufschwemmung giebt, dass deren völlige Absetzung vor dem Wägen unter Benzol nicht abgewartet werden durfte. Die Wägung der gefällten Substanz unter Benzol giebt daher wohl ein etwas zu niedriges specifisches Gewicht. Ich fand  $s = 2.029$  und  $v = 109.9$ .

Die Analyse des gefällten gährungsapronsäuren Silbers gab 48.6 pCt.; die Rechnung verlangt 48.4 pCt.

4) Von dem krystallisirten gährungsapronsäuren Silber wurde eine neue Probe dargestellt. Sie ergab  $s = 2.052$  (Schröder);  $v = 108.7$ , in völliger Uebereinstimmung mit der Probe unter No. 2.

5) Von Kahlbaum bezog ich auch Capronsäure, welche aus Capronitril dargestellt war. Sie wird für isomer mit der Gährungsapronsäure gehalten.

Ich stellte bei ganz ähnlicher Behandlung und bei völlig ähnlichem Verhalten mit dem gährungsapronsäuren Silber auch das gefällte und krystallisirte Silbercapronat der Säure aus Capronitril dar.

Das gefällte, schön weisse, äusserst feine Pulver gab bei der Analyse 48.0 pCt. Silber; die Rechnung verlangt für  $C_6H_{11}AgO_2$ ,  $m = 223$ , wie oben 48.4 pCt.

Das krystallisirte Salz, in Benzol gewogen, gab  $s = 1.877$  (Schröder);  $v = 118.8$ .

6) Eine wiederholt dargestellte Menge des krystallisirten Salzes, aber dargestellt durch wiederholtes Kochen des bei der Darstellung der früheren Probe gebliebenen, schon etwas gebräunten Restes, und minder weiss und schön gab  $s = 1.866$  (Schröder);  $v = 119.6$ .

Die erste Beobachtung ist wohl unbedingt vorzuziehen; doch dient die letztere immerhin zur Controle.

7) Caprylsäure, von Kahlbaum bezogen, schwach gelblich gefärbt, schied bei der Neutralisation mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eine kleine Parthie eines auf der Oberfläche sich sammelnden gelblichen Oeles, wohl eines Aethers ab, von welchem die farblose Flüssigkeit sorgfältig getrennt wurde. Die mit Silbernitrat gefällte Substanz war rein weiss, wurde reichlich mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen, und im Dunkeln über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet; dann noch im Wasserbad eine Stunde bei  $100^\circ$  erwärmt, bis die Oberfläche eben anfang sich stellenweise zu bräunen.

Diese Substanz gab bei der Analyse 43.6 pCt. Silber; die Rechnung verlangt für caprylsaures Silber =  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{AgO}_2$ ,  $m = 251$ , an Silber 43.05 pCt.

8) Das gefällte caprylsaure Silber, nach dem Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auch noch eine kurze Zeit bei  $100^\circ$  erwärmt, ohne eine beginnende Bräunung abzuwarten, gab in Benzol eine feine Aufschwemmung beim Rühren zur Entfernung der Luftblasen, wie das Capronat; die Aufschwemmung war so fein, dass sie sich in einer Stunde nicht völlig setzte. Ich erhielt  $s = 1.740$  (Schröder);  $v = 144.2$ .

9) Das krystallisirte Silbercaprylat gab  $s = 1.771$  (Schröder);  $v = 141.8$ . Im Mittel erhielt ich für das Caprylat  $v = 143.0$ .

II. Vorstehenden Beobachtungen zu Folge schliessen sich sowohl das propionsaure als das caprylsaure Silber vollkommen der Regelmässigkeit an, welche ich in diesen Berichten X, 848—853 für die der Fettsäurereihe angehörigen Silbersalze hervorgehoben habe.

In beiden Salzen waltet die Silberstere = 5.14. Einer Zunahme der Zusammensetzung um  $\text{CH}_2$  entspricht eine Zunahme des Volums um  $3 \times 5.14 = 15.42$ .

In der That habe ich beobachtet für

Silberpropionat =  $\text{C}_3\text{H}_5\text{AgO}_2$ ;  $v = 66.7$  (I, 1).

Silberacetat . . =  $\text{C}_2\text{H}_3\text{AgO}_2$ ;  $v = 51.4$  (X, 888).

Es entspricht also der Differenz  $\text{CH}_2$

eine Volumdifferenz . . . . .  $v = 15.3$ .

Silbercaprylat =  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{AgO}_2$ ;  $v = 143.0$  (I, 9).

Silberacetat . . =  $\text{C}_2\text{H}_3\text{AgO}_2$ ;  $v = 51.4$  (l. c.).

Es entspricht der Differenz  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  die

Volumdifferenz . . . . .  $v = 91.6 = 6 \times 15.3$ .

III. Die Erwartung, dass isomere Verbindungen der Fettsäurereihe gleiche Volume haben, welche ich l. c. aussprach, weil die Volume von Silberisovalerianat und normalem Butyrat sich in eine Reihe stellen, hat sich mir für das gährungsapronsäure

Silber und das Capronat mit Säure aus Capronitril vorerst nicht bestätigt; denn es gab:

das Gährungsacronat . . . . =  $C_6H_{11}AgO_2$ ;

$v = 108.6$

das Capronat mit Säure aus Capronitril =  $C_6H_{11}AgO_2$ ;

$v = 118.8$

Differenz  $v = 10.2 = 2 \times 5.1$ .

Beide unterscheiden sich demnach um 2 Steren. Das Mittel beider schliesst sich merkwürdiger Weise der obigen Reihe genau an; denn das Mittel ist  $v = 113.7$ , und hiernit würde sich, verglichen mit dem Acetat für jedes  $CH_2$  in der Zusammensetzungsdifferenz die Volumdifferenz 15.4 ergeben:

Capronat =  $C_6H_{11}AgO_2$ ; im Mittel  $v = 113.7$

Acetat . . =  $C_2H_3AgO_2$ ; - -  $v = 51.4$

Der Differenz  $C_4H_8$  entspricht  $v = 62.8 = 4 \times 15.6$ .

Beobachtet ist für das Gährungsacronat eine Stere zu wenig; für das Capronat mit Säure aus Capronitril eine Stere zu viel. Ich muss es dahingestellt sein lassen, ob wiederholte Versuche die Differenz beider Verbindungen, wie sie sich mir ergeben hat, bestätigen werden.

IV. Ich stelle hier nochmals die Silbersalze der Fettsäurereihe mit ihren beobachteten und berechneten Volumen zusammen. Die Rechnung gründet sich auf die Thatsache, dass in allen das Volummaass des Silbers, das ist die Silberstere = 5.14 waltet.

Silber-Acetat =  $C_2H_3AgO_2 = 10 \times 5.14 = 51.4$ ; beob. kryst.  $v = 51.3-51.4$  (Schröder) [X, 848].

Silber-Propionat =  $C_3H_5AgO_2 = 13 \times 5.14 = 66.8$ ; beob. kryst.  $v = 66.7$  (Schröder) [I].

Silber-Butyrat =  $C_4H_7AgO_2 = 16 \times 5.14 = 82.2$ ; beob. gefällt  $v = 82.9$  (Schröder) [X, 848].

Silber-Isovalerianat =  $C_5H_9AgO_2 = 19 \times 5.14 = 97.7$ ; beob. kryst.  $v = 98.7$ ; gef.  $v = 99.0$  (Schröder) [X, 897-899].

Silber-Caprylat =  $C_8H_{15}AgO_2 = 28 \times 5.14 = 143.9$ ; beob. gef.  $v = 144.2$ ; kryst.  $v = 141.8$  (Schröder) [I].

Hier schreitet überall für die Zusammensetzungsdifferenz  $CH_2$  die Volumdifferenz um 3 Steren =  $3 \times 5.14 = 15.4$  regelmässig fort.

Als Multipla der Silberstere 5.14 erweisen sich ebenfalls die Volume von

Silber-Gährungs-Capronat =  $C_6H_{11}AgO_2 = 21 \times 5.14 = 107.9$ ; beob. kryst.  $v = 108.6$  (Schröder) [I].

Silber-Capronat mit Säure aus Capronitril =  $C_6H_{11}AgO_2 = 23 \times 5.14 = 118.2$ ; beob. kryst.  $v = 118.8$  (Schröder) [I].

Silberbenzoat =  $C_7H_5AgO_3 = 20 \times 5.14 = 102.8$ ; beob. kryst.  
 $v = 102.7$  (Schröder) [IX, 1899].

Silbersuccinat =  $C_4H_4Ag_2O_4 = 17 \times 5.14 = 87.4$ ; beob. kryst.  
 $v = 86.2-87.2$  (Schröder) [X, 849].

Karlsruhe, den 21. October 1877.

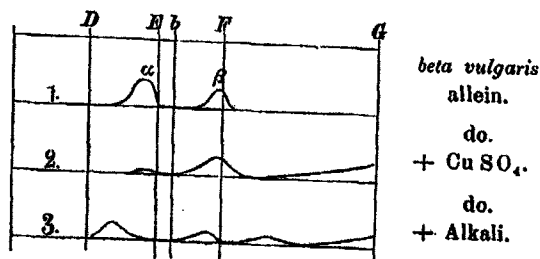
#### 471. F. von Lepel: Spectralanalytische Notiz.

(Eingegangen am 29. October.)

In neuerer Zeit benützt man den Saft von der rothen Rübe (*beta vulgaris*) zum Färben des Weines. Die „rothe Bet“ giebt schon in kaltem Wasser ihren Farbstoff in reichlicher Menge ab und wenn man die allbekannten Wurzeln gut zerkleinert und in warmem Wasser einige Zeit digerirt, so kann man leicht ein sehr intensives und wohlfeiles Färbemittel herstellen. Alkohol nimmt gleichfalls den Farbstoff auf und dieser Lösung haftet in bedeutend geringerem Grade der eigenthümliche Rüben-Geruch an, dessen Entfernung übrigens einem „Weinfabrikanten“ nicht schwer werden dürfte. Für analytische Zwecke mag es von Interesse sein, dass zur Erkennung der *beta vulgaris* das Spectroskop mit Vortheil benutzt werden kann.

Der Saft der Rübe hat eine schöne Weinfarbe und zeigt im Spectrum zwei Absorptionsstreifen, die auch noch bei ziemlich starker Concentration der Probe getrennt bleiben. Der eine,  $\alpha$ , liegt ungefähr auf  $D \frac{E}{3}$  mit seinem Maximum, verläuft nach  $D$  zu allmählig, schneidet aber bei  $E$  ab, um nur mit einem ganz schwachen Schatten in den andern Streifen,  $\beta$ , überzugehen. Dieser beginnt auf  $\frac{bF}{2}$ , hat sein Maximum auf  $F$  und hört dann plötzlich auf. Bei concentrirten Lösungen reicht die Absorption von  $D-F$ , ist aber bei  $\frac{bF}{3}$  deutlich unterbrochen; der blaue Theil des Spectrums bis  $G$  ist hell. (Fig. 1.) Weisswein der mit alkoholischer Saftlösung oder dadurch gefärbt ist, dass man ihn einige Zeit mit der gut zerkleinerten Rübe stehen lässt, giebt genau dasselbe Spectrum, nur mit der Maassgabe, dass auch bei  $G$  eine geringe Verdunkelung eintritt. Schon diese zwei Streifen unterscheiden den Saft von einigen der gebräuchlichsten und bisher untersuchten Färbemittel, wie Heidelbeere, Malve, saure Kirsche, Fliederbeere, Rainweide. Verdünnter Rothwein der allein, abgesehen von der Verdunkelung bei  $G$ , den Theil des Spectrums zwischen  $F$  und  $D$  auslöscht, lässt diese beiden Streifen  $\alpha$  und  $\beta$  nicht gut erkennen. Noch weniger ist dies bei reinem Rothwein ohne

Weiteres der Fall, weil die Absorption sich über den ganzen gelben, grünen und blauen Theil des Spectrums erstreckt. Mittelst Tannin und Gelatine (Faure'sches Reagens) kann man jedoch den reinen Weinfarbstoff vollständig ausfällen, während die Probe, welche Betasaft enthält, gefärbt bleibt. Von den übrigen bisher untersuchten Färbemitteln lässt sich dieses aber ganz charakteristisch durch schwefelsaures Kupfer unterscheiden. Ein Zusatz von diesem Reagens bewirkt nämlich sofort eine Farbenänderung nach Orange. Dabei wird die Absorption auf *F* ganz bedeutend stärker, reicht über diese Linie nach *G* zu hinaus und verläuft andererseits bei *E* wo jetzt der Streifen *a* verschwunden ist. Nur ein ganz schwacher Schatten zeigt sich dort noch, es entsteht dagegen bei *G* eine Verdunkelung (Fig. 2). Es ist zu bemerken, dass mit  $\text{CuSO}_4$  versetzte wässrige oder alkoholische Saftprobe sofort orange, nach mehreren Stunden aber gelblich grün wird. Absorption bleibt bei *G* und zugleich scheidet sich ein missfarbiger, bräunlicher Niederschlag aus. Dieser Vorgang wird durch Erwärmen beschleunigt. Weinsäure beeinträchtigt in der Kälte das Auftreten der Reaction. Wenn man aber gelinde erwärmt, so verschwindet der Streifen *a* und der zuerst unsichere Einfluss des Kupfers macht sich ganz deutlich geltend. Ein gelindes Erwärmen ist daher bei der Untersuchung von Wein, der ja stets Weinsäure enthält, zu empfehlen.



Der Saft der *beta vulgaris* liess mit anderen Reagentien noch folgende Absorptionserscheinungen beobachten. Von Säuren verändert Salpetersäure sein Spectrum schon in der Kälte, Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure erst nach dem Erwärmen. Es entsteht eine gelbe Färbung und Absorption auf *F* und bei *G*. Weinsäure veranlasst diese Erscheinung nicht. — Alkalien verursachen eine orange Farbe, die Absorption wird mehr nach *D* verlegt und es entsteht ein ganz schwaches 3. Band zwischen *F* und *G*. Allmählig wird die Lösung aber gelbgrün, der Streifen zwischen *D* und *E* verschwindet und nur ein ganz schwacher bleibt auf  $\frac{bF}{2}$ , während das Gesichtsfeld von  $\frac{FG}{2}$  an dunkel wird (Fig. 3). Kali, Natron, Ammoniak verhalten sich in dieser Be-



ziehung ganz ähnlich. Mit Barytwasser entsteht eine gelbe Färbung und Absorption von  $\frac{bF}{2}$  bis hinter  $G$ . Bei Gegenwart von Alaun wird die Probe mehr violett,  $\alpha$  beginnt näher an  $D$  und  $\beta$  wird viel schwächer. Genau dieselbe Wirkung haben Magnesiumsalze.  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{CaSO}_4$  verändern das Spectrum nicht. Essigsäures oder salpetersäures Blei fällt einen rothbraunen Farbstoff. Chromsäures Kali veranlasst eine Mischfarbe,  $\alpha$  bleibt unverändert. — Die Salze der Eisengruppe verändern sämmtlich mehr oder weniger das Spectrum. Doch scheint es so, als ob sich trotzdem in Gemischen die Gegenwart des Kupfers erkennen liesse. Es gelang wenigstens, dies Metall neben  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{Co}$  und  $\text{Ni}$  nachzuweisen, selbst wenn diese bedeutend der Menge nach vorherrschten. Die Lösungen dürfen aber nicht sauer sein.

Wie weit die Kupferreaction die der Metalle aus der Eisengruppe an Empfindlichkeit überragt, darüber muss eine genauere Untersuchung, deren Resultat ich später mittheilen werde, Aufschluss geben.

Wieck bei Gützkow, im October 1877.

#### 472. H. Klinger: Ueber Thialdehyde II.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 29. October.)

Der amorphe Benzothialdehyd liefert beim Erhitzen mit Kupfer Stilben; eine der theoretischen nabekommende Ausbeute an letzterem erhält man jedoch nur, wenn sehr kleine Mengen des Thialdehyds mit einem grossen Ueberschuss von Kupfer behandelt werden. Eine befriedigende Ausbeute auch bei Arbeiten nach grösserem Maassstabe dürfte man bei Anwendung des erst über  $225^\circ$  sich zersetzenden Benzothialdehyds erwarten; so lange jedoch der letztere nur nach den in diesen Berichten IX, 1895 angegebenen Methoden erhalten werden konnte, war hierauf eine lohnende Darstellungsweise für Stilben nicht zu gründen. Dieses ist nun möglich, nachdem sich ergeben hat, dass der amorphe Benzothialdehyd (den ich  $\alpha$ -) in den bei  $225^\circ$  schmelzenden (den ich  $\beta$ -Benzothialdehyd nennen will <sup>1)</sup>), durch geringe Mengen von Jod quantitativ sich überführen lässt. Die betreffenden Versuche unternahm ich in der Hoffnung, durch Jod den Benzothialdehyd entschwefeln zu können. Fügt man zu einer warmen concentrirten Benzollösung des rohen, 1 oder 2 Mal mit kaltem Alkohol gewaschenen  $\alpha$ -Benzothialdehyd (z. B. 36 Grm.)

<sup>1)</sup> Der von Cahours und von Fleischer dargestellte Benzothialdehyd vom Schmelzpunkt  $78 - 80^\circ$  wäre dann als  $\gamma$ -Benzothialdehyd zu bezeichnen.

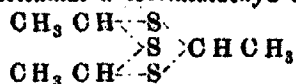
kleine Mengen (0,5 — 1 Grm.) in Benzol gelösten Jods, so scheiden sich nach 5—10 Minuten Krystallnadeln der Formel  $C_6H_5CHS + C_6H_5$  aus, die sich rasch vermehren und oft die Flüssigkeit zum Erstarren bringen. Die von ihnen getrennte Lösung liefert bei fortgesetztem Erwärmen neue Quantitäten des  $\beta$ -Benzothialdehyd. Die Krystalle werden nach Auswaschen mit wenig Benzol glänzend weiss; beim Erwärmen auf  $125-130^\circ$  trüben sie sich unter Verlust des Krystallbenzols. Die sich zuerst auscheidenden Nadeln wogen, nach halbstündigem Erwärmen auf  $135-140^\circ$ , 25 Grm., aus der Lösung wurden noch 9 Grm. auf gleicher Weise behandelte Krystalle erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt, wie der des durch Säurechloride dargestellten  $\beta$ -Benzothialdehyds, bei  $225-226^\circ$ . Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen schwarze, schmierige Substanzen; wird sie längere Zeit mit Quecksilber geschüttelt und dann verdampft, so erhält man noch Krystalle des  $\beta$ -Thialdehyds. Nebenprodukte vermochte ich nicht aufzufinden; bei einigen Darstellungen schieden sich auf Zusatz von Jod zu der Thialdehydlösung vorübergehend braune Flocken aus und Spuren von Schwefelwasserstoff waren bemerkbar. Ebenso wenig konnte ich den Mechanismus der Reaction aufklären; ich habe bis jetzt vergeblich versucht, aus Stilben, Jod und Schwefel (in Toluol- oder Benzollösung) den  $\beta$ -Thiobenzolaldehyd darzustellen.

Der auf diese Weise gewonnene  $\beta$ -Benzothialdehyd wurde mit der 8—12 fachen Menge reducirten Kupferfeilpulvers innig gemischt und in Destillirkolben langsam erhitzt. Der Boden des Kolbens wird zweckmässig mit einer Schicht von Kupferpulver bedeckt und ebenso die Oberfläche der Mischung; nach dem Beschieken reinigt man Hals und Ansatzrohr des Kolbens von anhaftenden Theilchen der letzteren; beobachtet man diese Vorsichtsmassregel nicht, so wird das übergehende Stilben durch schwefelhaltige Produkte schwach gelblich gefärbt. Die Ausbeute an Stilben ist eine recht gute; aus 18 Grm.  $\beta$ -Benzothialdehyd erhielt ich 12 Gr., aus 25 Gr. 15 Gr. Stilben vom Siedepunkt  $300-302^\circ$ . Dem Schwefelkupfer lässt sich durch Aether noch Stilben entziehen; die ätherischen Auszüge sind durch schwefelhaltige Körper gelbbraun gefärbt. Zur Darstellung kleinerer Mengen Stilben dürfte diese Methode sich sehr eignen; vom gereinigtem Bittermandelöl ausgehend, wird sich der Preis für 100 Gr. Stilben auf 15—20 Mk. berechnen. Durch Behandeln des Phtalthialdehyds, welchen ich darzustellen versuche, mit Kupfer ist es nach den beschriebenen Versuchen wahrscheinlich, das Phenylenäthylens  $C_6H_4 \begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix}$  oder ein Polymeres desselben zu erhalten.

Den von Cahours und von Fleischer beschriebenen  $\gamma$ -Benzothialdehyd (Sulfobenzol) konnte ich weder durch Acetylchlorid, noch durch Jod in den  $\beta$ -Benzothialdehyd überführen. Der letztere liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Benzaldehyd und

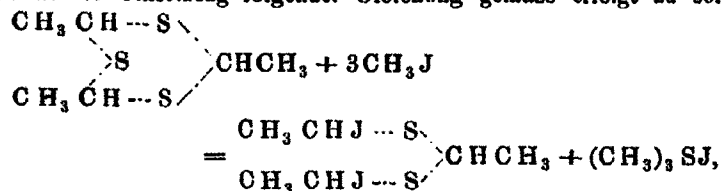
Benzoësäure, beim Erhitzen mit Bleioxyd Schwefelblei und Benzaldehyd neben wenig Stilben und schwefelhaltigen, sehr hoch siedenden Verbindungen.

Wenn dem trimolekularen Acethialdehyd die Constitutionsformel



zukommt, so ist es wahrscheinlich, dass derselbe in gewissen Beziehungen sich den wahren Sulfiden analog verhält und sich z. B. wie diese mit Alkoholjodüren zu Sulfinverbindungen vereinigt. Der Versuch hat nun ergeben, dass bei Einwirkung des Acethialdehyds auf Jodmethyl ähnliche Umsetzungen stattfinden, wie sie von Schoeller, Saytzeff und vorzüglich von Dehn<sup>1)</sup> beobachtet worden sind. Neben schmierigen, jod- und schwefelhaltigen Produkten bildet sich Trimethylsulfinjodür. Ich liess zuerst molekulare Mengen von Acethialdehyd und Jodmethyl auf einander einwirken. Nach mehrtägigem Stehen, schneller bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad schieden sich lange Nadeln ab, durchsetzt von schwarzen, öligen Tropfen. Man zieht die Masse zweckmässig mit Wasser aus; filtrirt und verdunstet die Lösung; die so erhaltenen grossen, aber braun gefärbten Prismen von Trimethylsulfinjodür krystallisirt man aus heissem Alkohol um; beim Erkalten der Lösung scheiden sich sehr schöne weisse, salmiakähnliche Krystalle aus. Dieselben sind schon vollkommen rein. In Wasser sind dieselben sehr leicht löslich; in kaltem Alkohol und in Aether sind sie fast unlöslich. Sie zersetzen sich ohne zu schmelzen bei 215°; die Spaltungsprodukte bestehen aus Jodmethyl und Schwefelmethyl; das letztere constatirte ich durch Ueberführung in die von Loir<sup>2)</sup> beschriebene Verbindung mit Quecksilberchlorid.

Die Ausbente an Trimethylsulfinjodür ist eine recht schwankende, aus 10 Grm. Acethialdehyd und 26 Grm. Jodmethyl erhielt ich 3.5, 5 und 6 Grm. des Sulfinjodürs. Eine richtigere Ausbente an letzterem gewinnt man, wenn dem Gemisch der Reactionscomponenten etwas absoluter Alkohol zugesetzt wird; 10 Grm. Thialdehyd und 26 Grm. Jodmethyl lieferten alsdann 10 Grm. Sulfinjodür. In diesem Falle scheint die Umsetzung folgender Gleichung gemäss erfolgt zu sein:



<sup>1)</sup> Jahresbericht für 1874, 458; für 1867, 541; 1869, 358.

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [8] 89, 448.

nach welcher 10.8 Grm. Sulfinjodür sich hätten bilden sollen. Um eine vollständige Umsetzung unter Bildung von Aethylidenjodid zu erzielen, liess ich eine Lösung von Acethialdehyd (5 Gr.) in überschüssigem Jodmethyl (36 Gr.) 8 Wochen hindurch im Dunkeln stehen. Nach Verlauf dieser Zeit hatte die Flüssigkeit sich stark gebräunt und Krystalle und Oeltropfen waren in ihr suspendirt. Auf die oben beschriebene Weise erhielt ich 5.6 Gr. reines Trimethylsulfinjodür — also auch hier war der Process der aufgestellten Gleichung gemäss verlaufen, nach der 5.4 Gr. Sulfinjodür entstehen müssen.

Der  $\alpha$ -Benzothialdehyd löst sich nur sehr schwer in Jodäthyl und geht nach kurzer Zeit in den  $\beta$ -Benzothialdehyd über, welcher in feinen Nadeln sich ausscheidet. Ich erhielt eine sehr geringe Menge eines in Wasser löslichen Jodids, aus welchem auf bekannte Weise ein in Octaëdern krystallisirendes Platinsalz dargestellt werden konnte. Mit der Untersuchung desselben bin ich noch beschäftigt.

#### 473. H. Klinger: Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Schwefel.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 29. October.)

Nachdem Cahours<sup>1)</sup> gezeigt hat, dass Schwefeläthyl und Brom sich zu der Verbindung  $(C_2H_5)_2SBr_2$  vereinigen, war es von Interesse, zu erfahren, ob auch auf umgekehrte Weise ähnliche Substanzen erhalten werden können, durch Anlagerung von Alkoholjodüren also an Schwefel. Zu dem Zwecke habe ich Methyljodür (2 Mol.) mit aus Schwefelkohlenstoff krystallisirtem Schwefel (1 Mol.) 20 Stunden hindurch im geschlossenen Rohr auf 160—190° erhitzt. Eine beträchtliche Quantität der beiden Substanzen war unverändert geblieben; aus der entstandenen schwarzen, öligen Masse konnte durch Wasser Trimethylsulfinjodür ausgezogen werden, welches sich beim Verdunsten der Lösung in grossen, gebräunten Prismen ausschied und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Diese Verbindung, welche zuerst von Cahours und fast gleichzeitig von Dehn<sup>2)</sup> dargestellt wurde, entsteht auch nach Schoeller<sup>3)</sup> bei der Umsetzung zwischen Methyljodid und Benzylsulfid neben Benzyltrimethylsulfinjodür. Aus Alkohol krystallisirt sie in weissen Prismen, die sich zu grossen, fächerförmigen Aggregaten vereinigen; in kaltem Alkohol ist sie sehr wenig, in Aether fast nicht löslich<sup>4)</sup>. Den

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 185, 354.

<sup>2)</sup> Ib. Suppl. IV, 106.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VII, 1274.

<sup>4)</sup> Vergl. vorhergehende Abhandlung.

knappen Angaben über die entsprechende Base und deren Salze füge ich Folgendes bei. Die freie Base ist bei gewöhnlicher Temperatur ein schweres, isonitrilartig riechendes Oel, welches in Wasser in allen Verhältnissen sich löst. Die wässriger Lösung, welche ohne Zersetzung der Base längere Zeit gekocht werden kann, reagirt stark alkalisch und giebt mit den Salzlösungen der schweren Metalle gefärbte Niederschläge. An der Luft zieht die Base Kohlensäure an und bildet ein in stabförmig aneinander gesetzten Täfelchen krystallisirendes Carbonat. Das Chlorhydrat ähnelt in seinen Formen dem Jodid, doch ist es, ebenso wie das in Nadeln krystallisirende schwefelsaure Salz ungemein zerfliesslich. Das Benzoat bildet weisse, centrisch gruppirte Nadeln, die sich in Alkohol und Wasser sehr leicht, in Aether fast nicht lösen. Ein Quecksilberchloriddoppelsalz scheidet sich aus concentrirten Lösungen in derben, durchsichtigen Prismen ab; die kurzen, dicken Säulen des Goldchloriddoppelsalzes  $(\text{CH}_3)_3\text{S Au Cl}_4$  lösen sich sehr leicht in Wasser. Das Platinsalz  $[(\text{CH}_3)_3\text{S Cl}] \text{Pt Cl}_4$  krystallisirt nach Cahours und Schoeller in Prismen; ich habe dasselbe beim Erkalten der wässrigen Lösung in sehr schön ausgebildeten Combinationen von Würfel und Octaëder erhalten. Die Untersuchung der bei dieser Reaction auftretenden Nebenprodukte ist noch nicht abgeschlossen.

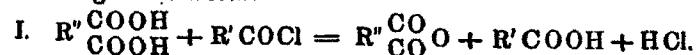
474. R. Anschütz: Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf zweiatomige, zweibasische Säuren.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 1. November.)

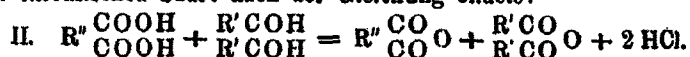
Im weiteren Verlauf meiner Untersuchungen ergab sich, dass siedendes Acetylchlorid auf eine Reihe von zweibasischen Säuren ohne alle Wirkung bleibt. So widerstanden z. B. Isobernsteinsäure, gewöhnliche Bibrombernsteinsäure, Fumarsäure, Terephtalsäure hartnäckig diesem Reagenz. Leicht dagegen gelang es durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Camphersäure das bei  $216-217^\circ$  schmelzende Camphersäureanhydrid zu erhalten, während wasserfreie, sublimirte Oxalsäure unter  $\text{CO}$ - und  $\text{CO}_2$ -Entwicklung vollständig zerstört wurde.

Aehnlich wie Acetylchlorid werden wohl überhaupt die Chloride einbasischer Säuren auf die Hydrate zweiatomiger, zweibasischer Säuren wirken und wenn man die früher <sup>1)</sup> von mir für einen speciellen Fall aufgestellte Gleichung verallgemeinert, so verläuft der chemische Process folgendermaassen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 326.

Es war jedoch auch denkbar, dass bei Anwendung (wie bei den seither beschriebenen Reactionen) von überschüssigem Säurechlorid gleichzeitig beide Wasserstoffatome der zweibasischen Säure entzogen wurden und neben dem Anhydrid der zweibasischen Säure sich das Anhydrid der einbasischen Säure nach der Gleichung bildete:



Im letzteren Falle verlief die Reaction analog einer von Gerhardt<sup>1)</sup> gefundenen Zersetzung des Bikaliumoxalates durch Benzoylchlorid, bei der neben Chlorkalium Benzoësäureanhydrid entsteht unter CO- und CO<sub>2</sub>-Entwicklung. Schliesslich war es möglich, dass sowohl nach Gleichung I als nach Gleichung II die Anhydridbildung erfolgte.

Um diese Frage durch den Versuch zu entscheiden, mussten Bedingungen aufgefunden werden, unter denen die Entatehung des Anhydrids der einbasischen Säure vermittelt werden konnte. Bei Verwendung von wasserfreier Oxalsäure eliminierte sich das Anhydrid der zweibasischen Säure im Laufe der Reaction. Acetylchlorid war ausgeschlossen, denn nach Linnemann<sup>2)</sup> und Kanonnikoff und Saytsoff<sup>3)</sup> wirken die Chloride einbasischer Fettsäuren auf die gleichnamigen Säuren unter Anhydridbildung ein schon bei der Temperatur des Siedepunktes des Chlorides. Benzoylchlorid dagegen reagirt erst bei hoher Temperatur und unter Druck auf Benzoësäure, wovon ich mich durch einen Versuch überzeugt habe. Gleiche Moleküle Benzoylchlorid und Benzoësäure in einer zugeschmolzenen Röhre 12 Stunden auf 160—220° erhitzt, setzten sich nur theilweise um, so dass etwa 50 pCt. Benzoësäureanhydrid gebildet wurde.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf sublimirte, wasserfreie Oxalsäure (Siedepunkt des Benzoësäureanhydrides).

3 Gr. sublimirte Oxalsäure in 12 Gr. Benzoylchlorid eingetragen, lösten sich bei einer Temperatur von 50—60° unter gleichmässiger Gasentwicklung auf. Bei der Rectification der klaren Lösung ging anfangs ein Gemenge von Benzoësäure und Benzoylchlorid, später reines Benzoësäureanhydrid, fast 80 pCt. der theoretischen Ausbeute, über. Der Versuch lehrt also, dass bei Anwendung eines Ueberschusses von Säurechlorid sich weitaus der grösste Theil der auf einander reagirenden Körper nach Gleichung II zersetzen.

Bei Gelegenheit des eben beschriebenen Versuches sah ich mich veranlasst, den Siedepunkt des Benzoësäureanhydrids neu zu bestimmen, der in den mir zugänglichen Lehrbüchern der organischen Chemie zu niedrig, aber übereinstimmend zu 310° angegeben ist. Diese Angabe

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [3] 37, 300.

<sup>2)</sup> Annalen 161, 179.

<sup>3)</sup> Annalen 186, 191.

rührt wohl ursprünglich von Gerhard<sup>1)</sup> her, der sie selbst nur für ungefähr richtig erklärt. Ich beobachtete den Siedepunkt bei 347° das Quecksilber des Thermometers bei weitem nicht ganz in Dampf gehüllt und ganz in Dampf bei 360°.

#### Einwirkung von Succinylchlorid auf Bernsteinsäure.

Zur Uebertragung der Reaction von Linnemann auf zweibasische Säuren wurden gleiche Moleküle Succinylchlorid und Bernsteinsäure (letztere durch Umkrystallisiren von roher Bernsteinsäure aus Eisessig dargestellt) in einer geschlossenen Röhre mehrere Stunden auf 110° bis 120° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwichen unter starkem Drucke Ströme von Salzsäure. Die zurückgebliebene Krystallmasse schmolz bei 117°, war also fast reines Bernsteinsäureanhydrid. Die Reaction war offenbar eine sehr vollständige und scheint überhaupt leichter einzutreten als man seither annahm. So halte ich es für sehr wahrscheinlich, dass die Bildung von Trichloressigsäureanhydrid aus Trichloressigsäure und Phosphorchlorür, von Buckney und Thomson<sup>2)</sup> gefunden, veranlasst wird durch die Einwirkung von zunächst gebildeten Trichloracetylchlorür auf überschüssige Trichloressigsäure. Die Möglichkeit dieser Interpretation habe ich durch den Versuch erwiesen, es gelang mir aus Trichloracetylchlorür und Trichloressigsäure eine nicht unerhebliche Menge von Trichloressigsäureanhydrid zu erhalten. Auch der Versuch von Buckney und Thomson wurde wiederholt und bis auf die Ausbeute, die ich nicht 2, sondern 11 pCt. hoch fand, kann ich alle Angaben bestätigen.

#### Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzoësäure, Bernsteinsäure, Phtalsäure, Camphersäure.

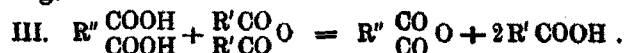
Bei der Reaction von Linnemann wirkte jedesmal auf die Säure das zugehörige Säurechlorid. Der Versuch auf Benzoësäure z. B. Acetylchlorid wirken zu lassen, ergab kein glattes Resultat. Der Röhreninhalt roch stark nach Benzoylchlorid, es hatte also theilweise ein directer Austausch von OH gegen Cl stattgefunden. Die vorhandenen Anhydride konnten verschiedenen Reactionen ihre Entstehung verdanken. Ersetzt man das Acetylchlorid durch Essigsäureanhydrid und erhitzt längere Zeit im geschlossenen Rohr auf 220° im Maximum, so wird bei der Rectification Benzoësäureanhydrid erhalten (etwa 50 pCt.).

Insofern die Anhydride einbasischer Säuren das Bestreben haben in die zugehörigen Säurehydrate überzugehen, also Wasser entziehend zu wirken, ist ihre Reactionsweise ganz ähnlich der der Säurechloride.

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [3] 37, 308.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 698.

Es war zu erwarten, dass das Essigsäureanhydrid auf die oben genannten zweibasischen Säuren Anhydride bildend nach der allgemeinen Gleichung:



einwirken würde. Was die Ausführung der Versuche anbelangt, so wurde die betreffende zweibasische Säure mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Stunden auf 120 — 150° erhitzt. Dieses Verfahren empfiehlt sich einmal um Verlust an Material zu vermeiden, dann wegen der im Vergleich zum Acetylchlorid doch viel geringeren Neigung des Essigsäureanhydrides Wasser anzuziehen. Hat man nicht zu viel des letzteren Körpers angewandt, so werden die Anhydride der zweibasischen Säuren nach dem Erkalten der Röhren häufig in prachtvollen Krystallen erhalten. Es wurde auf diesem Wege dargestellt:

- 1) Diphensäureanhydrid Schmp. 211 — 212° (sublimirt gut)
- 2) Bernsteinsäureanhydrid - 118°
- 3) Phtalsäureanhydrid - 127°
- 4) Camphersäureanhydrid - 216 — 217°.

#### Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Bibrombernsteinsäure.

Wie oben erwähnt war siedendes Acetylchlorid auf gewöhnliche Bibrombernsteinsäure ohne merkliche Einwirkung geblieben. Ersetzt man das Acetylchlorid durch Essigsäureanhydrid und erhitzt etwa 12 Stunden auf 120—130° im geschlossenen Rohr, so erhält man eine leicht braun gefärbte, klare Lösung, die beim Zusammentreffen mit der Luft stark raucht und einen die Respirationsorgane ungemein angreifenden Geruch besitzt. Durch fractionirte Destillation gelingt es leicht die bei 80° ins Sieden gerathende Flüssigkeit in drei Theile zu spalten:

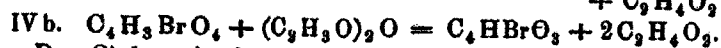
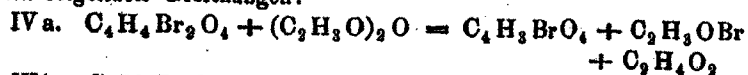
- 1) Acetylbromür,
- 2) Essigsäure mit etwas Essigsäureanhydrid,
- 3) Monobrommaleinsäureanhydrid.

Dass die letzte Fraction von 205—215° wesentlich aus Monobrommaleinsäureanhydrid bestand, wurde durch den Schmelzpunkt 125—126° der beim Stehen des Anhydrides an feuchter Luft gebildeten weissen Krystallmasse von Monobrommaleinsäure nachgewiesen. Die so erhaltene Monobrommaleinsäure stimmt in ihren Eigenschaften vollständig überein, mit der von Kekulé<sup>1)</sup> durch Kochen einer wässrigen Lösung von bibrombernsteinsaurem Barium erhaltenen Säure. Das Essigsäureanhydrid hatte demnach offenbar nicht nur wasser-, sondern

<sup>1)</sup> Annalen Suppl. I, 364.



auch bromwasserstoffabspaltend gewirkt und zwar spricht vieles dafür, dass erst unter Bromwasserstoffabspaltung Monobrommaleinsäure entstand, die durch Wasserverlust in ihr Anhydrid übergang nach folgenden Gleichungen:



Der Siedepunkt des Monobrommaleinsäureanhydrides wurde bei 215° beobachtet, das Quecksilber des Thermometers ganz in Dampf gehüllt. Das benutzte Thermometer zeigte in siedendem Naphtalin eine Temperatur von 219° an.

In Folge der eben beschriebenen Beobachtungen schien es mir vom Interesse zu sein, die Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf die Isobibrombernsteinsäure zu studiren, die im Gegensatz zur gewöhnlichen Bibrombernsteinsäure ein Anhydrid bildet, leicht Bromwasserstoff abspaltet und beim Kochen mit Wasser in Isobrommaleinsäure übergeht. Maleinsäure, aus der Kekulé<sup>1)</sup> durch Addition von Brom die Isobibrombernsteinsäure zuerst gewann, stand mir nicht zu Gebot. Doch schien es durchaus nicht unmöglich durch Anlagerung von Bromwasserstoff an die Monobrommaleinsäure, die jetzt so leicht zugänglich war, zu der gewünschten Isobibrombernsteinsäure zu gelangen. Ueber die mit der letzteren Säure erhaltenen Resultate werde ich erst berichten, wenn ich auch die Monobrombernsteinsäure und die gebromten Brenzweinsäuren mit Essigsäureanhydrid behandelt haben werde. Jedenfalls kann man aus Monobrommaleinsäure unter den geeigneten Bedingungen direct Isobibrombernsteinsäure erhalten.

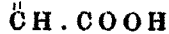
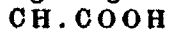
#### Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Monobrommaleinsäureanhydrid.

Uebergiesst man 1 Vol. Monobrommaleinsäureanhydrid mit 4 Vol. rauchender Bromwasserstoffsäure, so trübt sich die anfangs klare Lösung bald, es entsteht in der Kälte bei nicht zu langer Einwirkung gewöhnliche Bibrombernsteinsäure neben Isobrommaleinsäure. Bei erhöhter Temperatur oder wie es scheint bei sehr langem Stehen erhält man die beiden Bibrombernsteinsäuren nebeneinander, einmal war sogar, als im geschlossenen Rohr lange Zeit im Wasserbade erhitzt wurde, fast nur die gewöhnliche Bibrombernsteinsäure gebildet worden. Ueber die quantitativen Verhältnisse dieser Reaction, sowie über die Addition von Brom an Monobrommaleinsäureanhydrid, wird später genau referirt werden. Eine Beobachtung will ich hier noch erwähnen, die ich zufällig machte. Bei einer

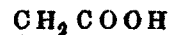
<sup>1)</sup> Annalen Suppl. II, 87.

Schmelzpunktbestimmung der Isobrommaleinsäure war aus Unvorsichtigkeit die Temperatur auf 200° gestiegen. Aus den Schmelzpunktröhrchen hatte sich die Substanz vollständig verflüchtigt. Zur Schmelzpunktbestimmung war der von G. Schultz und mir beschriebene Apparat benutzt worden, der es erlaubte, mit Leichtigkeit zu constatiren, dass die Isobrommaleinsäure bei höherer Temperatur in Monobrommaleinsäure resp. Monobrommaleinsäureanhydrid und Wasser übergeht. Nach diesen Versuchen bin ich sehr geneigt, wie Fittig<sup>1)</sup> schon vermuthete, die Isobrommaleinsäure als Monobromfumarsäure anzusehen. Denn nicht nur geht sie beim Erhitzen in die entsprechende Monobrommaleinsäure über, sondern nach den Resultaten der Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Monobrommaleinsäureanhydrid addirt sie Bromwasserstoff unter Bildung von Isobrombernsteinsäure, aus der sie früher zuerst erhalten wurde. Die Vermuthung, dass man die Isobrombernsteinsäure unter geeigneten Bedingungen durch rauchende Bromwasserstoffsäure in die gewöhnliche Bibrombernsteinsäure überführen kann, werde ich durch das Experiment zu bestätigen suchen.

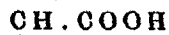
Die zuletzt mitgetheilten Beobachtungen haben mich zu Betrachtungen geführt, deren Grundzüge schon an dieser Stelle zu skizziren erlaubt sein möge, einmal, weil ich hoffe dadurch einen Beitrag zu der kürzlich wieder in Discussion gezogenen Frage über die Constitution der Fumarsäure und Maleinsäure zu liefern und dann, weil meine Anschauungen von den neuerdings von Fittig<sup>2)</sup> gegebenen abweichen. Von Fittig sind vorgeschlagen für Fumarsäure die Formel:



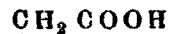
und für Maleinsäure die Formel:



Will man überhaupt, so lange sie umgangen werden können, Formeln mit freien Affinitäten zulassen, so glaube ich, dass man jedenfalls der Maleinsäure die Formel:



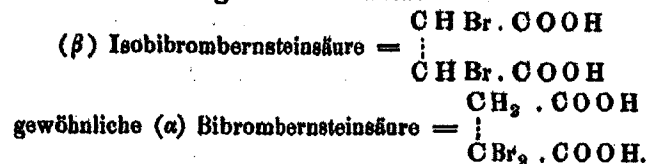
und nicht



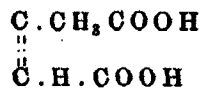
<sup>1)</sup> Annalen 188, 101.

<sup>2)</sup> L. c. S. 100.

wird zuschreiben müssen. Dann ergeben sich für die beiden Bibrombernsteinsäuren die umgekehrten Formeln:



Nach der Entstehung, der Beständigkeit, überhaupt dem gesammten chemischen Verhalten muss der gewöhnlichen Bibrombernsteinsäure eine perbromirte  $\text{CH}_2$ -Gruppe zugesprochen werden, während bei der Isobibrombernsteinsäure allen Eigenschaften nach die zwei Bromatome an verschiedenen Kohlenstoffatome stehen. Eine detaillirte Darlegung der Gründe für die Ansicht, dass die Eigenschaften der Maleinsäure, Bibrombernsteinsäure und Isobibrombernsteinsäure diese Vertauschung der Formeln fordern, sowie der Nachweis, dass mit den neuen Formeln sich alle Reactionen ebenso gut erklären lassen, als mit den von Fittig befürworteten, sollen an anderer Stelle gebracht werden, da sie mir nicht in den Rahmen dieser Mittheilung zu passen scheinen. Bei der grossen Analogie, die Fumarsäure und Maleinsäure mit Mesaconsäure und Citraconsäure zeigen, wird man auch der Citraconsäure, die der neuen Maleinsäureformel entsprechende Formel:



beilegen müssen, was dazu führen würde in der Mesabibrombernsteinsäure zwei an einem Kohlenstoffatom stehende Bromatome und in der Citrabibrombernsteinsäure zwei an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehende Bromatome anzurechnen.

Ich habe das Studium der Bromwasserstoffadditionen an die einfach gebromten Säuren  $\text{C}_5\text{H}_5\text{BrO}_4$ , begonnen, sowie eine Untersuchung der bei der Bereitung der gewöhnlichen Bibrombernsteinsäure entstehenden Nebenprodukte. Denn sollten die von Kekulé<sup>1)</sup> als Meta- und Parabrommaleinsäure beschriebenen Säuren wahre Substitutionsprodukte der Maleinsäure sein, so wäre damit allen Speculationen über die Constitution dieser Säure vorläufig die Spitze abgebrochen.

Bonn, 28. October 1877.

<sup>1)</sup> Annalen 180, 1.

**475. Karl Heumann: Zur Kenntniss des Silberultramarins.**  
(Eingegangen am 2. November.)

In einer kurzen Mittheilung<sup>1)</sup>, welche den ausgesprochenen Zweck hatte, mir das weitere Stadium des Silberultramarins (darunter verstehe ich die dem Natriumultramarin correspondirende Silberverbindung) zu sichern, lieferte ich den Nachweis, dass das von Unger seiner Zeit erhaltene und für grünes Silberultramarin erklärte Produkt, ein Gemenge von unverändertem blauem Ultramarin mit etwas metallischem Silber und einem rein gelb gefärbten Körper war, und dass letzterer — dessen Isolirung mir gelang — das gesuchte Silberultramarin darstellt.

Hr. Philipp hat gleichfalls die Unger'sche Reaction ausgeführt, jene Verhältnisse aber, wie es scheint, nicht erkannt. Im Widerspruch mit Unger giebt er an mehreren Stellen<sup>2)</sup> an, dass das schmutzig gelbgrüne Silberprodukt durch Schmelzen mit Kalium- oder Natriumnitrat nicht in ein grünes Kalium- resp. blaues Natriumultramarin umgesetzt werde. Dieselbe negative Erfahrung habe ich bei Anwendung des isolirten Silberultramarins gemacht.

Da Hr. Philipp Unger's Angabe dementirt, so ist von ihm selbst der Beweis geliefert worden, dass die von Unger beim Schmelzen seines Silberprodukts mit Alkalinitraten erhaltenen, grünen resp. blauen Körper nicht Kalium- resp. regenerirtes Natriumultramarin gewesen sind, sondern aus unverändertem Natriumultramarin bestanden haben, welches schon im grünen Silberprodukt enthalten war und bei dessen Zersetzung wieder zum Vorschein kam.

Hr. Philipp hat „beiläufig“ beobachtet, dass das von ihm aus blauem Ultramarin und Silbernitrat erhaltene Rohprodukt durch Schwefelnatrium geschwärzt wird, und dass nach der Wegschaffung des gebildeten Schwefelsilbers durch Jod und Cyankalium eine grüne Masse zurückblieb; untersucht hat er das Produkt nicht. Das gereinigte, gelbe Silberultramarin wird durch Natriummono- oder -hydrosulfid erst beim Kochen allmählig geschwärzt und zersetzt; es gelang mir nicht aus der Silberverbindung das Natriumultramarin auf diese Weise zu regeneriren. Vielleicht liegt auch hier der Fall vor, dass der von Hrn. Philipp beobachtete grüne Körper nicht ein Regenerationsprodukt ist, sondern im gelbgrünen Rohprodukt von Anfang an enthalten war.

Während also die genannten Chemiker die Beweise schuldig geblieben sind, dass die von ihnen beobachteten Farbenänderungen in der That von neugebildeten Alkaliultramarinen herrührten, scheint mir viel eher der Beweis geliefert zu sein, dass weder Hr. Unger

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 991.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Bd. 184, S. 180. Diese Berichte X, 1230.

noch Hr. Philipp das aus dem Silberultramarin entstandene Alkaliultramarin in Händen gehabt hat; Unger, welcher sich am bestimmtesten ausspricht, wäre durch eine einzige Analyse seiner Präparate vor übereilter Speculation bewahrt worden.

Die von Hrn. Philipp aus Ultramarinblau und Silbernitrat erhaltene gelbgrüne Masse soll nach seiner Angabe ein Gemenge sein, welches mindestens zur Hälfte aus Silbersilicat besteht; das mag seine Richtigkeit haben, aber deshalb bitte ich, sein „Rohprodukt“ nicht mit dem von mir dargestellten gelben Silberultramarin zu verwechseln, welches zwar gerade nicht um Dutzende von Procenten hinsichtlich der Zusammensetzung differirt, aber den Säuren gegenüber ganz andere Reaction zeigt.

Das Silberultramarin entwickelt, wie ich früher schon ausdrücklich angab, mit Säuren keine Spur Schwefelwasserstoff, während Hr. Philipp mittheilt, sein Produkt werde „unter Schwefelwasserstoffentwicklung“ durch Salzsäure geschwärzt.

Also sind unsere Körper wesentlich verschieden in ihrer chemischen Natur<sup>1)</sup>, denn dass Hr. Philipp die wichtigste Reaction einer Ultramarinverbindung nicht mit der erforderlichen Sorgfalt ausgeführt haben sollte, ist doch nicht anzunehmen.

Hr. Philipp gibt an erkannt zu haben, dass sein Rohprodukt ein Gemenge sei, welches mindestens zur Hälfte aus Silbersilicat bestehe; ich bin dagegen der Ansicht, dass das von mir dargestellte gelbe Silberultramarin eine annähernd reine, chemische Verbindung ist, in welcher allerdings Silbersilicat anzunehmen sein wird, aber nicht als zufällige Beimengung, sondern als zur Constitution gehöriger Bestandtheil. Auffallende Gesetzmässigkeit der Atomverhältnisse hat mich zu dieser Ansicht geführt, welche an anderer Stelle eingehend begründet werden soll.

Zürich, October 1877.

#### 476. A. Pinner u. Fr. Klein: Umwandlung der Nitrile in Imide.

I. Mittheilung.

(Vorgetragen von Hrn. Pinner in der Sitzung vom 15. Octbr.)

Gelegentlich einer eingehenden Untersuchung des Butylchloralcyanhydrats hat der Zweite von uns eine Reaction aufgefunden, welche bald als allgemein gültig sich herausstellte und deren Ausarbeitung wir gemeinschaftlich unternommen haben. Die Reaction beruht darauf, dass die Nitrile unter geeigneten Bedingungen sich mit Alko-

<sup>1)</sup> Sollte Hrn. Philipp's Produkt vielleicht gar noch soviel unverändertes Ultramarinblau enthalten haben, dass dessen Zersetzung die „Schwefelwasserstoffentwicklung“ verursachen konnte?

len, mit Aldehyden und mit organischen Säuren zu eigenthümlichen Verbindungen zu vereinigen vermögen, von denen einzelne schon seit längerer Zeit bekannt sind. So haben Hübner und Schreiber bereits im Jahre 1871 eine Verbindung von Chloral und Acetonitril, (Ztschr. für Chem. 1871, 714), Hepp und Spiess analog zusammengesetzte Verbindungen von Acetaldehyd, Formaldehyd, Chloral u. s. w. mit Benzonitril, Acetonitril u. s. w. (diese Berichte IX, 1424 und X, 1649) dargestellt, deren Zusammensetzung allgemein



ist. Wir haben bei der grossen Ausdehnung, welche unsere Untersuchung zu nehmen den Anschein hat, vorläufig eingehender nur die Wirkung untersucht, welche Benzonitril, Isobutylalkohol und HCl auf einander ausüben, nachdem wir uns durch vorläufige Versuche überzeugt haben, dass Acetonitril, Propionitril u. s. w. einerseits, Alkohole der Fettreihe, Chloral, Essigsäure, sowie andere Aldehyde und organische Säuren andererseits ähnliche Verbindungen einzugehen vermögen.

#### I. Benzonitril und Isobutylalkohol.

Leitet man in ein gut gekühltes Gemisch von gleichen Molekülen Benzonitril und Isobutylalkohol trockenes Salzsäuregas, so werden von letzterem zwei Mol. absorbirt. Beispielsweise nahmen 100 Gr. Benzonitril + 73 Gr. Isobutylalkohol ca. 70 Gr. HCl auf. Die farblose Flüssigkeit fängt nach einigen Stunden an Krystalle abzuscheiden und ist nach ein bis zwei Tagen in einen harten Krystallkuchen umgewandelt. Es findet dabei eine ziemlich starke Contraction statt, so dass nahe unter der Oberfläche Höhlungen sich bilden, in die prächtige, gross und schön ausgebildete, stark glänzende Krystalle hineinragen. Die Krystallmasse raucht sehr stark an der Luft und nimmt bei Gegenwart von Feuchtigkeit nach kurzer Zeit den Geruch nach Benzoëäther an. Lässt man dieselbe längere Zeit auf einer porösen Unterlage offen liegen, so zieht der entstehende Benzoëäther sich in die Unterlage hinein und es bleibt schliesslich nichts weiter als Salmiak zurück.

Ihrer Entstehung nach müssen die Krystalle die Zusammensetzung  $C_6H_5CN + C_4H_9OH + 2HCl$  besitzen. Zwei von dieser Rohsubstanz ausgeführte Chlorbestimmungen ergaben zwar, wie kaum anders zu erwarten war, zu wenig Cl, beweisen jedoch zur Genüge die Anwesenheit von  $2HCl$ .

1) 0.4306 Gr. in Wasser gelöst gaben mit  $AgNO_3$   
0.4805 Gr.  $AgCl = 27,6$  pCt. Cl.

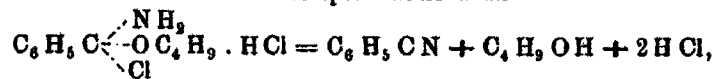
2) 0.4900 Gr. gaben 0.5531 Gr.  $AgCl = 27,9$  pCt. Cl.

Die Verbindung  $C_{11}H_{17}NOCl_2$  verlangt 29,2 pCt. Cl.

Im vergangenen Jahre haben R. Otto und H. Beckurts in einer kurzen Notiz (in diesen Berichten IX, 1590) die Mittheilung

gemacht, dass man Nitrile direct in die zusammengesetzten Aether überführen könne, wenn man sie in absolutem Alkohol löst, Salzsäuregas einleitet (und das Reactionprodukt in Wasser gießt). Augenscheinlich haben beide Forscher zuerst die oben besprochene Klasse von Verbindungen erhalten, sie jedoch durch Wasser zersetzt. Denn in der That entsteht aus diesen Körpern durch Einwirkung von Wasser neben Salmiak schnell der entsprechende Säureäther.

Nach unseren heutigen Anschauungen über die Atomlagerung lässt sich der beschriebene Körper auffassen als



also als das salzsaure Salz eines eigenthümlichen Amids. Dass Nitrile durch Vereinigung mit anderen Körpern leicht in Amide übergehen, ist ja bekannt. Wir wollen hier nur daran erinnern, dass schon Engler (Zeitschr. Chem. 1867, 506) und Henry (Bull. soc. chim. [2] VII, 85) unabhängig von einander beobachtet haben, dass die Nitrile mit Begierde  $2\text{HBr}$  und  $2\text{HJ}$  absorbiren und krystallisirende Verbindungen liefern, die wir, wenn wir Benzocarbonitril als Bei-

spiel wählen, als  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \text{---} \text{Br}_2 \end{array}$  u. s. w. aufzufassen haben, d. h. als

zu derselben Körperklasse gehörend, welche Hr. Wallach bei seinen schönen Untersuchungen über die Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf die Säureamide erhalten hat. Eigenthümlich ist es, dass  $\text{HCl}$  von Benzocarbonitril, wie wir bei einer Wiederholung dieser Versuche gefunden haben, nicht in so reichlicher Menge absorbirt wird und auch nach längerer Zeit keine Krystalle absetzen lässt, während  $\text{HBr}$  sofort schöne Krystalle liefert, so dass dadurch eine willkommene Bestätigung für die Unbeständigkeit der Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2\text{NH}_2$ , welche Hr. Wallach nicht hat fassen können, erhalten wird. Dass jedoch eine solche Verbindung, wenn auch in kleiner Menge sich bildet, geht daraus hervor, dass auf Zusatz von Platinchlorid zu einer mit  $\text{HCl}$  gesättigten Lösung von Benzocarbonitril in abs. Aether oder Benzol eine geringe Fällung entsteht, die beim weiteren Einleiten von Salzsäure, welche nun mit Begierde absorbirt wird, sich stark vermehrt. Das so erhaltene, in langen Nadeln krystallisirende Platinsalz ist jedoch nur in einer mit  $\text{HCl}$  gesättigten Atmosphäre beständig, zerfällt dagegen selbst in trockener Luft bald in seine Bestandtheile. Wir haben in Folge dessen unsere Auffassung, dass der Körper das Platinsalz des Benzamidchlorids ist, durch die Analyse noch nicht bestätigen können.

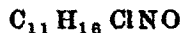
Die oben erwähnte rohe Krystallmasse wurde gewöhnlich schnell zerrieben, mit trockenem Aether zur Entfernung etwa nicht verbun-

denen Nitrils oder Alkohols gewaschen, zwischen Fließpapier gepresst und im Trockenraume über  $\text{NaHO}$  so lange liegen gelassen, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden war, und dann analysirt. Bei der Verbrennung zeigte sich, dass schon bei wenig erhöhter Temperatur Zersetzung unter etwas  $\text{HCl}$ -Entwicklung eintritt, weshalb einige Male die Resultate nicht befriedigend ausfielen.

1) 0.1967 Gr. gaben 0.4439 Gr.  $\text{CO}_2$  und 0.1428 Gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .

2) 0.3502 Gr. gaben in Wasser gelöst und mit  $\text{AgNO}_3$  versetzt 0.2388 Gr.  $\text{AgCl}$ .

3) 0.4251 Gr. gaben bei  $8^\circ \text{C}$ . und 772.6 Mm. Druck 24.7 Cc. feuchten  $\text{N}$ . Aus diesen Zahlen lässt sich nur die Formel



berechnen:

	Theorie.	Versuch.
C	61.8 pCt.	61.6 pCt.
H	7.5 -	8.1 -
Cl	16.6 -	16.9 -
N	6.6 -	7.1 -

Es ist daher aus der ursprünglichen Substanz gerade 1 Mol.  $\text{HCl}$  entwichen. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich und wird, wie es scheint, wenn sie vollkommen rein ist, nur äusserst langsam dadurch zersetzt. In warmem Alkohol ist sie leicht, weniger leicht in kaltem Alkohol, schwer in Benzol, gar nicht in Aether löslich. Durch Hitze wird sie zersetzt. Sie schmilzt nämlich bei  $135^\circ$  unter Gasentwicklung, welche ziemlich lange bei dieser Temperatur anhält und erst bei ca.  $165^\circ$  völlig beendet werden kann. Der Rückstand erstarrt bei  $118^\circ$  und schmilzt wieder bei  $125^\circ$ , bei derselben Temperatur, bei welcher Benzamid schmilzt. In der That zeigt sich dieser Rückstand identisch mit dem gewöhnlichen Benzamid. Wir haben diese Zersetzung nach jeder Richtung hin aufzuklären gesucht. Wenn nämlich von der Verbindung  $\text{C}_{11} \text{H}_{16} \text{ClNO}$  Benzamid  $\text{C}_7 \text{H}_7 \text{NO}$  zurückbleibt, so muss  $\text{C}_4 \text{H}_9 \text{Cl}$  entweichen, d. h. 43.3 pCt.

0.8434 Gr. verloren beim Erhitzen auf  $160^\circ$  0.3627 Gr. = 43.0 pCt.

Ferner konnte die Atomgruppe  $\text{C}_4 \text{H}_9 \text{Cl}$  als Isobutylchlorid oder als  $\text{HCl}$  und Butylen weggehen, welche letztere sich möglicher Weise in statu nascente wieder vereinigen konnten zu tertiärem Butylchlorid. Es wurden daher ca. 11 Gr. aus dem Oelbad destillirt, die entweichenden Gase nach dem Abkühlen in einer Vorlage gesammelt und von da in Brom geleitet. In der Vorlage sammelte sich eine Flüssigkeit (ca. 4.5 Gr.), welche vom ersten bis letzten Tropfen von  $69-70^\circ$  siedete, sich also als reines Isobutylchlorid herausstellte (tertiäres Butylchlorid siedet bei  $54^\circ$ ). Butylen konnte nicht nachgewiesen werden. Während der Destillation entwichen geringe Mengen von  $\text{HCl}$ .

In conc. Natronlauge ist die Verbindung unlöslich, wird aber dadurch in der Kälte sehr langsam, schneller in der Hitze zersetzt.



Mit Platinchlorid wird ein in Wasser sehr schwer, leichter in Alkohol löslicher Niederschlag erhalten, der in gelben dicken Prismen krystallisiert. Er erwies sich als das Platindoppelsalz der Verbindung von der Formel  $(C_{11}H_{16}ClNO)_2PtCl_4$ .

0.4752 Gr. Substanz gaben 0.6027 Gr.  $CO_2$ , 0.1914 Gr.  $H_2O$  und 0.1215 Gr. Pt.

Auf  $(C_{11}H_{16}ClNO)_2PtCl_4$  berechnet:

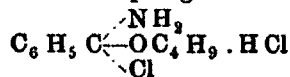
	Theorie.	Versuch.
C	34.5 pCt.	34.6 pCt.
H	4.2 -	4.5 -
Pt	25.7 -	25.6 -

Aus der wässrigen Mutterlauge dieses Platinsalzes scheiden sich nach ca. 24 Stunden noch lange schöne Prismen aus, die aber in einigen Tagen in eine Kette kleiner Octaëder von Platinsalmiak sich umwandeln, während zu gleicher Zeit der Geruch nach Benzoesäther auftritt.

Was die Constitution der Verbindung  $C_{11}H_{16}ClNO$  betrifft, so ist aus der Existenz des Platinsalzes zu schliessen, dass sie das salzsaure Salz einer Base von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{15}NO$  ist, also



Ihre Entstehung aus der ursprünglichen Verbindung

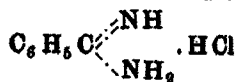


wäre alsdann so aufzufassen, dass durch Austritt von  $HCl$  aus dem Amid das Benzimid entsteht. Eine Bestätigung dieser Auffassung, die wir jedoch vorläufig mit Vorbehalt geben wollen, ist in der Einwirkung von Ammoniak auf dieses Salz gefunden worden. Wir schlagen vor, diese Körperklasse als Imidoäther zu bezeichnen, so dass also die besprochene Verbindung ein Salz des Benzimidoisobutyläthers sein würde.

#### Einwirkung von Ammoniak.

Versetzt man eine absolut alkoholische Lösung von  $NH_3$  mit einer alkoholischen Lösung des Imidsalzes, oder besser setzt man zu fein gepulvertem Imidsalz nach und nach unter Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung alkoholisches Ammoniak, bis nach häufigem Schütteln der Geruch desselben deutlich wahrnehmbar ist, filtrirt vom ausgeschiedenen Salmiak ab und lässt das Filtrat unter der Luftpumpe verdunsten, so bleibt schliesslich eine öldurchtränkte Krystallmasse zurück, deren Reinigung leicht bewerkstelligt werden kann. Beim Schütteln der weichen Krystallmasse mit Aether löst sich nämlich das

Öl sehr leicht auf, während der feste Körper als unlöslich in Aether zurückbleibt. Dieser in Aether unlösliche Körper wurde aus Alkohol, in welchem er leicht löslich ist, umkrystallisirt und bildet weisse, seidenglänzende, platte Nadeln, die noch Salzsäure enthalten. Durch die Analyse wurde er als das salzsaure Salz des Benzimidoamids



charakterisirt.

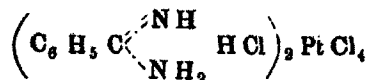
- 1) 0.2989 Gr. Substanz gaben 0.5845 Gr.  $\text{CO}_2$  und 0.1655 Gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .
- 2) 0.3942 - - - 0.3531 - AgCl.
- 3) 0.2489 - - - bei  $12^\circ \text{C}$ . und 762.5 Mm. Druck  
85.9 Cc. feuchten N.

Auf  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl}$  berechnet:

	Theorie.	Versuch.
C	53.7 pCt.	53.3 pCt.
H	5.7 -	6.1 -
Cl	22.7 -	22.2 -
N	17.9 -	17.7 -
	100.0 pCt.	99.3 pCt.

Das salzsaure Benzimidoamid giebt mit Platinechlorid eine in Alkohol ziemlich leicht lösliche, in kurzen, dicken, gelbrothen Prismen krystallisirende Doppelverbindung.

0.3210 Gr. Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0958 Gr. Pt = 29.84 pCt. Auf die Verbindung



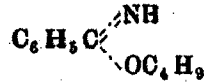
berechnet, werden 30.26 pCt. Pt verlangt.

#### Benzimidoisobutyläther.

Der in Aether lösliche Theil des Einwirkungsproduktes von  $\text{NH}_3$  auf den salzsauren Benzimidoäther bleibt nach dem Verdunsten des Aethers als dicke, ölige Flüssigkeit zurück, welche bei der Destillation sich zum grössten Theil zersetzt. Von dieser Flüssigkeit entsteht um so mehr, je niedriger man die Temperatur bei der Einwirkung des Ammoniake gehalten hat, während das salzsaure Imidoamid um so reichlicher sich bildet, je höher man die Temperatur hat steigen lassen. Wir waren genöthigt, dieses Öl ohne weitere Reinigung zu analysiren.

- 1) 0.2227 Gr. Subst. gaben 0.602 Gr.  $\text{CO}_2$  und 0.1731 Gr.  $\text{H}_2\text{O}$ ,
- 2) 0.6305 Gr. Subst. gaben bei  $12.5^\circ \text{C}$ . und 766.5 Mm. Druck  
50.2 Cc. feuchten N.

Daraus berechnet sich für das Oel die Zusammensetzung  $C_{11}H_{15}NO$ , es ist demnach die freie Base, der Benzimidobutyläther



	Theorie	Versuch
C	74.6 pCt.	73.7 pCt.
H	8.5 -	8.6 -
N	7.9 -	8.8 -

Wir haben von dieser freien Base sowohl das salzsaure Salz wieder hergestellt, und es auf sein Verhalten in der Hitze geprüft, als auch das Platindoppelsalz bereitet. Das salzsaure Salz zeigt beim Erhitzen dieselben Erscheinungen wie die ursprüngliche Verbindung, es schmilzt unter Zersetzung bei  $135^\circ$  und hinterlässt lediglich Benzamid. Zum Ueberfluss wurde es noch analysirt.

1) 0.1954 Gr. Subst. gaben 0.4370 Gr.  $CO_2$  und 0.1426 Gr.  $H_2O$ ,

2) 0.1897 Gr. Subst. gaben bei  $11.4^\circ C.$  und 763.8 Mm. Druck 11.1 Cc. feuchten N.

Dies Salz



erfordert:

	Theorie	Versuch
C	61.8 pCt.	61.0 pCt.
H	7.5 -	8.1 -
N	6.6 -	7.0 -

Die Wirkungsweise des Ammoniaks ist leicht verständlich. Es zerlegt einerseits leicht und in der Kälte das salzsaure Salz des Benzimidobutyläthers und macht die Base frei. Zugleich aber wird andererseits und namentlich wenn Erwärmung eingetreten ist, die Oxybutylgruppe ( $OC_4H_9$ ) durch das  $NH_3$  in Form von Alkohol abgespalten und durch die Amidogruppe ersetzt. Das so entstehende Benzimidoamid ist aber eine stärkere Base als das Ammoniak, so dass es den Salmiak zersetzt; daher erhalten wir neben dem freien Imidoäther trotz des überschüssigen Ammoniaks das salzsaure Salz des Imidoamids.



Ein Versuch, das Imidoamid in freiem Zustande durch Digeriren des Benzimidoäthers mit alkoholischem Ammoniak bei  $100^\circ$  zu erhalten, führte zu negativem Resultate. Nach dem Oeffnen des Rohrs war starker Benzonitrilgeruch wahrnehmbar und es blieb nach dem Verdunsten der Flüssigkeit überhaupt nur eine sehr geringe Menge

Substanz zurück. Dagegen scheint das Imidoamid zu entstehen, wenn man das Salz desselben mit conc. Natronlauge schüttelt und mit Aether auszieht. Wir haben diese interessante Verbindung noch nicht weiter untersucht und werden in kurzem Gelegenheit haben, darauf zurückzukommen.

Schliesslich sei hier noch erwähnt, dass wir bei der Einwirkung des Ammoniaks auf salzsauren Benzimidobutyläther unter noch nicht genau ermittelten Bedingungen in sehr geringer Menge einen in schönen kleinen Nadelchen krystallisirenden, bei 230° schmelzenden, in Alkohol sehr schwer löslichen Körper erhalten haben, über dessen Zusammensetzung wir uns heute noch nicht aussprechen können.

Wir haben noch eine grosse Reihe von Versuchen angestellt, um die Tragweite der besprochenen Reaction ermessen zu können. So haben wir in Acetonitril und Benzonitril, zu denen die abgewogene Menge Wasser hinzugesetzt worden war, Salzsäure geleitet, um möglicher Weise zu den den Amidon isomeren Verbindungen



zu gelangen. Die Salzsäure wird reichlich absorbiert, aber nur je ein Mol. auf ein Mol. des Nitrils. Die Acetonitrilverbindung erstarrt sehr schnell, die des Benzonitrils nach einiger Zeit zu schönen Krystallen. So weit unsere Erfahrungen reichen, scheinen jedoch nur die salzsauren Verbindungen der Amide sich zu bilden. Wir haben zur Vergleichung das Acetamid mit HCl gesättigt und neben der Verbindung des Nitrils unter denselben Bedingungen stehen lassen. Bei Beiden bildet sich zuerst  $\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$ . Das Einwirkungsprodukt von HCl auf  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$  ergab, nachdem es einige Tage über NaHO gestanden hatte, 34.25 pCt. Cl, während die Verbindung  $\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$  37.17 pCt. Cl verlangt. Nach mehrwöchentlichem Stehen im Trockenraume über NaHO entweicht jedoch die Hälfte der Salzsäure und man erhält die seit langer Zeit bekannte Verbindung  $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ .

I. 0.2867 Gr. Substanz (aus Nitril +  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten) gaben  
0.2721 Gr. AgCl.

II. 0.3075 Gr. Sbst. (aus Amid erhalten) gaben 0.2929 Gr. AgCl.  
Die Verbindung  $2\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{HCl}$  verlangt:

Theorie.	Versuch.	
	I.	II.
Cl	23.0 pCt.	23.6 pCt.

Die Verbindung schmilzt zum Theil bei 125°, vollständig, aber zugleich unter Gasentwicklung (HCl) bei 135°, bei 160° scheidet sich ein fester Körper (Salmiak) aus und bei 170° beginnt unter lebhafter HCl-Entwicklung eine Substanz zu destilliren. Wir haben

diese Zersetzung nicht eingehender studirt, weil sie bereits von Strecker ausführlich beschrieben worden ist. (Ann. Chem. 103, 421.)

Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch molekularer Mengen von Benzotrill und Wasser wird die anfangs milchige Flüssigkeit allmählig klar, nach einigen Stunden scheiden sich wasserklare, rechtwinklige Prismen aus und nach wenigen Tagen ist die gesammte Menge erstarrt.

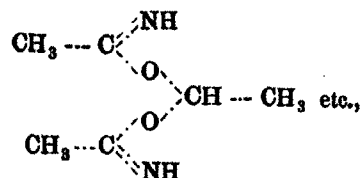
Eine Chlorbestimmung lieferte folgende Werthe:

0.5459 Gr. Substanz gaben 0.4987 Gr. AgCl = 22.6 pCt. Cl.

Die Verbindung  $C_6H_5 + H_2O + HCl$  verlangt 22.5 pCt.

Die schönen Krystalle verwittern an der Luft.

Die anderen Reactionen, wie die der Nitrile mit Aldehyden und Säuren, die der Blausäure und des Cyans, der Cyankohlensäure- und der Sulfoeyansäureäther, endlich der Isonitrile und der Senföle mit Alkoholen, ebenso wie die Art der Reaction der Nitrile auf Alkohole bei Gegenwart anderweitiger, starker Säuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure etc. sind noch nicht weit genug erforscht, um jetzt schon Resultate mittheilen zu können. Wir wollen diese Mittheilung nicht schliessen, ohne schon heute darauf aufmerksam zu machen, dass die von Hübner und Schreiber dargestellte Verbindung  $2CH_2CN + CCl_3CHO + H_2O$ , ebenso wie die von Hepp und Spless beschriebenen Verbindungen von Form- und Acetaldehyd mit Acetonitril  $2CH_2CN$  und 1 Mol. Aldehyd und  $H_2O$  wahrscheinlich ebenfalls Imide sind von der Constitution



wofür wir Belege in einer späteren Mittheilung zu bringen beabsichtigen. Ebenso ist es möglich wenn auch nicht gerade wahrscheinlich, dass die in Fittig's organ. Chem. erwähnte Verbindung von Cyanallyl mit Aethylalkohol zu den Imidoäthern gehört. Alsdann müsste sie stark basische Eigenschaften besitzen und gut charakterisirte Salze liefern.

Berlin, chem. Laborat. der Thierarzneischule.

## Correspondenzen.

477. G. Wagner, aus St. Petersburg, 16./28. Oct. 1877.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am  
6./18. October 1877.

In der vorigen Correspondenz habe ich über einige interessante Resultate, zu denen Hr. Menschutkin beim Studium des Vorganges der Essigsäureresterbildung primärer Alkohole gelangt war, berichtet diesmal wird die Rede von nicht weniger Interesse bietenden Ergebnissen der mit secundären Alkoholen ausgeführten Versuche sein. Nebenstehende Tabelle repräsentirt einige Daten, welche die Aetherification secundärer Alkohole betreffen.

Ziehen wir diese Versuchsergebnisse in Betracht, so werden wir in dem Aetherificationsgange des Methylisopropylcarbinols und des Octylalkohols einige Abweichungen von demjenigen der übrigen in dieser Richtung untersuchten secundären Alkohole gewahr. Und wirklich geht aus den angeführten Daten, wenn wir die Ergebnisse des 48stündigen Versuches der 9. Reihe und des 72stündigen der 10. Reihe unbeachtet lassen, hervor, dass die Grenze des methylisopropylcarbinoleessigsäuren Systems, welche sich als zwischen 57.46 und 58.44 pCt. liegend erweist, schon in der 24. Stunde erreicht wird. Nun war aber zu erwarten, dass die Aetherification dieses Alkohols, wenn selbige analog derjenigen des anderen secundären Alkohols verlief, erst nach 72—76stündigem Erhitzen auf 154°, nachdem sich etwa 64 pCt. in Essigsäurerester umgesetzt haben würden, erschöpft wird. Dieser letzte Grenzwerth wurde auch wirklich bei einem der Experimente in der 72. Stunde erreicht. Erwägt man nun das Gesagte und den Umstand, dass die Zahl 64.08 nicht vereinzelt dasteht, sondern dass ihr der Werth 62.04, welcher sich aus einem 48stündigen Versuche ergeben hat, vorangeht, und trägt der von den HH. Wischnegradsky und Winogradoff entdeckten Eigenschaft dieses Alkohols leicht in Derivate des Dimethyläthylcarbinols überzugehen, Rücksicht, so wird es klar, dass das besprochene abnorme Verhalten von einer theilweise stattfindenden Isomerisation des Methylisopropylcarbinols in den tertiären Amylalkohol, dessen Grenze = 3—4 pCt. ist, herrührt. Diese Interpretation findet auch dann eine Stütze, dass die Aetherification des Methylisopropylcarbinols in den ersten 24 Stunden ganz normal verläuft und die Isomerisation erst nach längerem Erhitzen, also bei verhältnissmässig hoher Temperatur, eintritt. Deshalb aber diese letztere nicht in allen untersuchten Fällen sich offenbart hat, findet zur Zeit noch keine Erklärung. Auf dieselbe Weise ist Hr. Menschutkin auch das abweichende Verhalten des secundären Octylalkohols zu erklären geneigt.

Reihe der Versuche	Factor	1 St.	2 St.	4 St.	7 St.	10 St.	12 St.	14 St.	24 St.	36 St.	48 St.	60 St.	72 St.	96 St.	120 St.	144 St.
<i>Isopropyllessigsäures System: theorel. Factor = 0.5000; Anfangsgeschwindigkeit = 23.72; Grenze = 61.50.</i>																
(Dimethylcarbinol von Kahlbaum: Siedepunkt 80—81°.)																
1	0.4996	26.28	37.57	—	56.13	—	57.98	59.75	—	59.18	—	59.78	—	60.99	—	—
2	0.5000	23.60	36.29	52.82	55.99	—	57.40	58.95	—	60.09	—	60.05	—	60.51	—	—
3	0.5011	25.29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	61.50	—
<i>Aethylmethylocarbinollessigsäures System: theorel. Factor = 0.4477; Anfangsgeschwindigkeit = 22.62; Grenze 62.63.</i>																
(Secundärer Butylalkohol von Mne. O. Bukawischnikoff, vermittelst Zinkäthyl und Acetaldehyd dargestellt: Siedepunkt 98—99°.)																
4	0.4476	22.64	32.32	—	53.30	54.46	57.81	59.25	—	—	—	—	—	—	—	—
5	0.4474	22.06	—	43.84	—	—	—	60.45	—	—	—	—	—	62.85	—	—
6	0.4476	23.09	32.80	44.71	51.93	—	58.90	60.03	—	60.85	—	—	—	62.06	—	—
7	0.4477	22.71	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	61.43	62.03	62.52	—
<i>Isopropylmethylocarbinollessigsäures System: theorel. Factor = 0.4054; Anfangsgeschwindigkeit = 16.92; Grenze (?)</i>																
(Der Alkohol von Hrn. Kinogradoff aus Bromäthylbromür und Zinkmethyl dargestellt: Siedepunkt 112—113.5°.)																
8	0.4069	19.39	28.85	40.97	49.48	—	56.00	57.46	—	58.77	—	57.91	58.39	—	—	—
9	0.4052	19.45	—	—	53.03	—	—	58.44	—	62.04	—	—	—	—	—	—
10	0.4059	20.02	—	—	—	—	—	57.53	—	57.83	—	—	64.08	57.93	58.19	58.25
<i>Butylmethylessigsäures System: theorel. Factor = 0.3703; Anfangsgeschwindigkeit = 19.13; Grenze = 65.75 oder 65.14<sup>1)</sup>.</i>																
(Secundärer Hexylalkohol [nach Erlenmeyer] durch Behandlung des Hexylens aus Mannit mit Schwefelsäure dargestellt: Siedepunkt 137—138°.)																
11	0.3705	—	—	46.64	—	—	52.92	54.35	58.04	—	60.11	—	63.05	—	—	—
12	0.3709	19.13	—	38.35	—	—	—	—	59.92	—	—	—	—	—	64.98	65.30
<i>Methyläthylcarbinollessigsäures System: theorel. Factor = 0.3157; Anfangsgeschwindigkeit = 19.41; Grenze = 66.65 (?)</i>																
(Secundärer Octylalkohol aus Caprylacetat [bezogen von Trommsdorff] dargestellt: Siedepunkt 177.5° [uncorr.])																
13	0.3092	19.01	—	—	45.56	—	51.80	55.95	59.52	—	—	—	—	64.67	65.04	—
14	0.3039	19.32	—	—	—	—	—	56.34	—	60.67	—	—	62.80	64.59	65.94	66.65
15	0.3151	19.32	—	—	45.77	—	50.42	53.34	58.61	54.01	—	—	55.43	54.15	54.54	—
<i>Aethylmethylcarbinollessigsäures System: theorel. Factor = 0.4109; Anfangsgeschwindigkeit = 15.32; Grenze = 55.66.</i>																
(C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> HO von G. Wagner aus Acrolein und Zinkäthyl dargestellt: Siedepunkt circa 114°.)																
16	0.4115	15.32	23.48	—	—	—	—	52.64	—	53.18	—	54.34	54.80	55.66	—	—
<i>Diallylessigsäures System: theorel. Factor = 0.3488; Anfangsgeschwindigkeit = 11.03; Grenze 53.66.</i>																
(Diallylcarbinol von M. Saytzeff aus Jodallyl, Zink und Acetylformiat dargestellt: Siedepunkt 149—151°.)																
17	0.3488	11.03	25.53	—	—	—	—	—	—	50.36	—	—	—	53.14	53.97	53.89
18	0.3507	—	—	—	36.35	39.54	—	43.94	48.00	—	50.17	—	52.31	—	—	—

<sup>1)</sup> Als Mittel aus den 4 letzten Bestimmungen ergibt sich die Grenze 65.75; da aber die Versuche der 12. Reihe mit reinem Alkohol ausgeführt worden sind, so ist der aus den Ergebnissen nur dieser letzteren Experimente berechnete Grenzwert 65.14 als der richtigere anzusehen.

Gehen wir jetzt zu der Besprechung der Geschwindigkeit und Aetherificationsgrenze secundärer Alkohole über. Die absoluten Anfangsgeschwindigkeiten der gesättigten secundären Alkohole sind durchschnittlich um circa 30 kleiner, als diejenigen der entsprechenden primären und verschieden untereinander. Am meisten wird in der ersten Stunde vom Dimethylcarbinol ätherificirt, um 3 kleiner ist die Anfangsgeschwindigkeit des secundären Butylalkohols und wieder um 3 die der folgenden Alkohole:

Dimethylcarbinol . . . . .	25.72
Aethylmethycarbinol . . . . .	22.62
Isopropylmethycarbinol . . . . .	19.62
Butylmethycarbinol . . . . .	19.13
Hexylmethycarbinol . . . . .	19.38.

Während also bei primären Alkoholen nur  $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$  eine grössere Anfangsgeschwindigkeit, als alle übrigen hat, sind hier zwei erste Glieder der Reihe mit grösserer Anfangsgeschwindigkeit ausgestattet und erst vom Alkohol mit mehr als 4 Kohlenatomen an, wird in der ersten Stunde gleich viel, nämlich 19—20 pCt. ätherificirt. Was die absolute Geschwindigkeit des ganzen Reactionsganges überhaupt betrifft, so verhalten sich die secundären Alkohole in dieser Beziehung ganz anders, als die primären. Während die absoluten Geschwindigkeiten der letzteren in den ersten Stunden einander beinahe gleich sind und erst später mit dem Molekulargewichte zunehmen, zeigen die secundären, welche die gleiche Anfangsgeschwindigkeit haben, schon in den ersten Stunden verschiedene Geschwindigkeiten. Ueberhaupt aber sind die Geschwindigkeiten der zweiten und späteren Stunden bei secundären Alkoholen absolut grösser, als diejenigen der entsprechenden primären. So z. B. werden

in den beiden ersten Stunden 56.62 pCt. Propylalkohol und 36.90 pCt. Isopropylalkohol ätherificirt,  
 in der ersten Stunde 46.39 pCt. Propylalkohol und 25.72 pCt. Isopropylalkohol ätherificirt,  
 in der zweiten Stunde 10.23 pCt. Propylalkohol und 11.18 pCt. Isopropylalkohol ätherificirt,  
 in den vier ersten Stunden 62.83 pCt. Propylalkohol und 52.82 pCt. Isopropylalkohol ätherificirt,  
 in den beiden ersten Stunden 56.62 pCt. Propylalkohol und 36.90 pCt. Isopropylalkohol ätherificirt,  
 in der dritten und vierten Stunde insgesamt 6.21 pCt.

Propylalkohol und 15.92 pCt. Isopropylalkohol ätherificirt.

Bemerkenswerth ist auch der Umstand, dass die Geschwindigkeiten der ersten Stunden bei Alkoholen von kleinerem Molekulargewicht grösser sind, als bei kohlenstoffreicheren. Mit dem Näherrücken des Aetherificationsganges an die 36. Stunde werden aber die Geschwin-



digkeiten der an Kohlenstoff ärmeren Alkohole immer kleiner, diejenigen der reicheren hingegen grösser, so dass im Laufe der ersten 36 Stunden von allen untersuchten secundären Alkoholen gleichviel ätherificirt wird und erst von der 36. Stunde an folgen die secundären Alkohole der bei den primären beobachteten Regelmässigkeit, d. h. die Geschwindigkeit beginnt mit dem Molekulargewicht zu wachsen<sup>1)</sup>. Das Ausgesprochene wird aus folgender Zusammenstellung der 48stündigen Versuche (36 stündige sind nicht mit allen Alkoholen ausgeführt worden) ersichtlich:

Isopropylalkohol . . . . .	60.09
Secund. Butylalkohol . . .	60.85
- Hexylalkohol . . .	60.11
- Octylalkohol . . .	60.67.

Die relativen Anfangsgeschwindigkeiten der secundären gesättigten Alkohole nehmen ebenso, wie diejenigen der primären, mit dem Grösserwerden des Molekulargewichts ab; da jedoch in den Aetherificationsgrenzen dieser Alkohole eine geringere Verschiedenheit Platz hat, als bei den primären, so fallen die Differenzen in den relativen Anfangsgeschwindigkeiten kleiner als bei letzteren aus:

Isopropylalkohol . . . . .	41.40
Secund. Butylalkohol . . .	36.23
- Hexylalkohol . . .	29.13
- Octylalkohol . . .	29.12.

Ueberhaupt aber sind diese Geschwindigkeiten weit kleiner, als die der primären, z. B. relative Anfangsgeschwindigkeit des Propylalkohols 65.28 und des Isopropylalkohols 41.49.

Wie es bei den primären der Fall war, so sind auch die absoluten und relativen Anfangsgeschwindigkeiten der secundären ungesättigten Alkohole kleiner, als diejenigen der gesättigten:

Aethylvinylcarbinol hat zur absoluten Anfangsgeschwindigkeit  
15.32 und zur relativen 27.52

Diallylcarbinol hat zur absoluten Anfangsgeschwindigkeit  
11.03 und zur relativen 20.49.

Der Unterschied ist übrigens kleiner, als dort, während nämlich die absolute Anfangsgeschwindigkeit des Propylalkohols um 9.59 grösser, als die des Allylalkohols ist, wird vom secundären Amylalkohol in der ersten Stunde nur um 4.3 mehr ätherificirt, als  $C_5H_9HO$ .

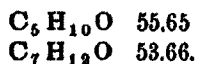
Die Grenzen der gesättigten secundären Alkohole werden mit dem Molekulargewicht grösser und zwar mit dem Eintreten in das Molekül eines jeden Kohlenatoms um 1.1 pCt.

<sup>1)</sup> Den Umstand, dass alle secundären Alkohole die gleiche 36stündige Geschwindigkeit haben, geht besonders scharf aus der graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse hervor.

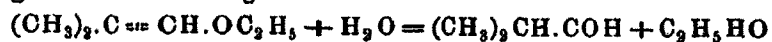
	Gefunden.	Berechnet.
Isopropylalkohol . . . . .	61.50	61.5
Secund. Butylalkohol . . .	62.43	62.6
- Amylalkohol . . . . .	64.00 (?)	63.7
- Hexylalkohol . . . . .	65.75, oder richtiger 65.14	64.8
- Octylalkohol . . . . .	66.65	67.0

Die Differenz in den Grenzen je zweier Homologen ist also hier beinahe um die Hälfte kleiner, als bei den primären gesättigten Alkoholen.

Die Grenzen der ungesättigten secundären Alkohole verhalten sich zu denen der gesättigten, wie wir es bei den primären beobachtet haben, d. h. sie sind kleiner:



Hr. Eltekoff hat, wie bereits mitgetheilt war (d. Ber. X, 704), die Bildung von Isobutylaldehyd bei der Behandlung des Aethylisocrotyloxyds mit einprocentiger Schwefelsäure constatirt und auf die Wahrscheinlichkeit eines gleichzeitigen Entstehens von Aethylalkohol gemäss der Gleichung:



hingewiesen. Jetzt hat er sich von der Richtigkeit dieser Voraussetzung überzeugt und auf diese Weise dargethan, dass die besprochene Reaction der Zersetzung einfacher oder gemischter Aether vollkommen analog verläuft; jedoch mit dem Unterschiede, dass hier nicht zwei Alkohole, wie dort, sondern nur einer und zwar deshalb, weil der andere — Isocrotylalkohol — nicht existiren kann, entsteht. Um die Analogie dieser Reactionen noch schärfer hervorrufen zu lassen, hat er das Verhalten des gewöhnlichen und des Aethylisamyläthers, wie auch des Isopropyläthyloxyds, gegen schwache Schwefelsäure studirt. Dabei zeigte es sich, dass die beiden Verbindungen selbst nach längerem Erhitzen auf 150° mit einprocentiger und der Aethylisamyläther sogar mit zwei- oder dreiprocentiger Schwefelsäure kaum verändert werden, das Isopropyläthyloxyd hingegen unter diesen Bedingungen vollständig in Aethyl- und Isopropylalkohol übergeführt wird. Die Ursache eines so verschiedenen Verhaltens gegen schwache Schwefelsäure schreibt Hr. Eltekoff der secundären Natur des letzteren Aethers zu und spricht zugleich die Vermuthung aus, dass eine so leichte Zersetzbarkeit wahrscheinlich allen Aethern secundärer und tertiärer Alkohole eigen ist. Es ist noch zu erwähnen, dass Hr. Eltekoff nicht bloss die Bildung des Aethylalkohols bei der erwähnten Zersetzung des Aethylisocrotyloxyds, sondern auch das Nichtauftreten von Aceton unter den Reductionsproducten constatirt hat.

Um endlich zu entscheiden, ob die von Hrn. Butlerow als möglich hingestellte Spaltung ungesättigter Verbindungen an der Stelle der sogenannten doppelten Bindung, unter dem Einflusse schwacher Schwefelsäurelösung, überhaupt vor sich gehen kann, hat Hr. Eltekoff auch ungesättigten Aether, in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen. Dies führte zu folgenden Ergebnissen. Nach 3 bis 4 stündigem Erhitzen des Allyläthyloxyds auf  $170^{\circ}$  mit 8 bis 10 Vol. schwacher Schwefelsäure ( $1\frac{1}{2}$  — 2 pCt.) wurde der grösste Theil des Aethers in Aethyl- und Allylalkohol umgewandelt. Eine gleichzeitige Bildung von Produkten, welche durch Spaltung an der Stelle der doppelten Bindung entstanden sein könnten, war aber nicht wahrzunehmen. Die Zersetzung geht hier schwerer vor, als beim Aethylisocrotyloxyd, oder beim Isopropyläthyläther, aber viel leichter als bei den Aethern der anderen primären Alkohole. Ein solches eigenthümliches Verhalten dieses Aethers rief in Hrn. Eltekoff die Vermuthung hervor, die relativ leichte Zersetzbarkeit werde durch die Ungesättigkeit desselben bedingt. Sollte diese Vermuthung richtig sein, so war zu erwarten, dass die Aether weniger gesättigter Alkohole sich noch leichter zersetzen lassen werden. Und diese Erwartung wurde auch wirklich mit Erfolg gekrönt. Zu einer Umwandlung des Aethylpropargyloxyds erwies sich blos ein nicht mehr als anderthalbstündiges Erhitzen auf  $140^{\circ}$  mit einprocentiger Schwefelsäure erforderlich. —

Hr. Erlenmeyer hat bekanntlich die Aethylenbildung bei der Einwirkung von Na auf  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$  durch die Annahme — das Chlor werde dem Chlorür durch Na entzogen und das in Freiheit gesetzte Aethyliden erleide eine Umgruppierung zu Aethylen — zu erklären versucht. Hr. Eltekoff ist mit dieser Interpretation nicht einverstanden. Er hält für eine der Wahrheit näherstehende die Voraussetzung, dass unter den Bedingungen, unter welchen die Reaction vorsichgeht ( $180$  —  $200^{\circ}$ ) eine theilweise Dissociation nach der Gleichung  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2 = \text{CH}_2\text{CHCl} + \text{HCl}$  stattfindet, die entbundene Salzsäure mit Na zu NaCl und H sich umsetzt und dass der Wasserstoff das Vinylchlorür zu Aethylen reducirt. Für die Plausibilität dieser Auffassung spricht der Umstand, dass unter den Reactionsprodukten, wie Tollens gezeigt hat, sich ausser Aethylen noch  $\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  vorfinden und dass Butlerow, bei der Zersetzung von Aethylidenchlorür durch Zink, die Bildung nur eines einzigen von Brom absorbirbaren Gases, nämlich des Vinylchlorürs beobachtet hat. Während die von Erlenmeyer vorgeschlagene Auffassung der besprochenen Reaction der Bildung aller diese Verbindungen eine Erklärung schuldig bleibt, wird ihr gleichzeitiges Entstehen durch Dissociation und Reduction leicht begreiflich. Dasselbe kann auch hinsichtlich des Entstehens von Propylen aus Methylchloroacetal, welches sehr leicht unter Abgabe von HCl in

Monochlorpropylen übergeht, ausgesagt werden. Betrachten wir nun das von Tollens ausgeführte Experiment von dem Standpunkte der Eltekoff'schen Interpretation, so werden wir wohl schliessen können, dass  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$  mehr zur Abspaltung von  $\text{HCl}$ , als von  $\text{Cl}_2$  geneigt ist, aber es kann die Unfähigkeit des Aethylidens in freiem Zustande zu existiren nicht behauptet werden. Um diese letzte Frage zu entscheiden veranstaltete Eltekoff den folgenden Versuch. Er erhitzte Triäthylidentrisulfid mit molekularem Kupfer in zugeschmolzenen Röhren und erhielt dabei nur einen einzigen, von Brom absorbirbaren Kohlenwasserstoff  $\text{C}_4\text{H}_8$ . Wie der Siedepunkt des Chlorürs ( $157 - 158^\circ$ ), so auch die Umwandlung desselben, beim Behandeln mit Bleihydroxyd und Wasser, in Methyläthylketon weisen auf die Structur  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  hin. Es sind also je zwei Aethylenmoleküle im Moment ihrer Entstehung direct in Verbindung getreten. Ein solches Resultat berechtigt den Schluss von der wirklichen Unfähigkeit des Aethylidens in freiem Zustande zu existiren, während das Nichtauftreten von  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  auf die unbegründete Meinung, das Aethyliden könne durch Atomumlagerung in Aethylen übergehen, hinweist. Als einzige Einwendung, welche gegen die Richtigkeit aller dieser Schlussfolgerungen erhoben werden könnte, wäre die, dass Hr. Eltekoff nicht mit  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$ , sondern mit einer polymeren Verbindung, d. h. unter Bedingungen, unter welchem das Freiwerden des Aethylidens vielleicht gar nicht Platz hatte, operirte. Das Entstehen des Butylens, anstatt eines Hexylens, weist aber darauf hin, dass die polymere Verbindung durch Schwefelabspaltung gesprengt wird. Versuche mit Thiacetone sind noch im Gange.

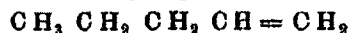
Weitere Untersuchungen desselben Chemikers geben mir wieder Anlass auf den so oft in meinen Correspondenzen berührten Gegenstand — auf die Besprechung der Constitution des Amylens aus dem Gährungsamylalkohol — zurückzukommen. Die Experimente der HH. Flawitzky, Wischnegradsky und Eltekoff haben Beweise für das Vorhandensein des Kohlenwasserstoffs

$(\text{CH}_3)_2 = \text{CCH} \cdot \text{CH}_3, \left. \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_8 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{C} = \text{CH}_2$  und  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ ,  
 oder  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$  käuflichen Amylen geliefert. Nun glaubt Hr. Eltekoff jetzt dargethan zu haben, dass auch das Isopropyläthylen  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$  unter den Produkten der Einwirkung von  $\text{ZnCl}_2$  auf den Gährungsamylalkohol zugegen ist. Er hat den mit Schwefelsäurelösung (2 Vol. Säure auf je 1 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ ) bei  $0^\circ$  sich nicht verbindenden Theil des käuflichen Amylens mit Brom behandelt und die dargestellten Bromüre in einem Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe umgewandelt. Dabei stellte es sich heraus, dass der erhaltene Kohlenwasserstoff kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemenge zweier Valerylene repräsentirte. Ein geringer Theil des

Kohlenwasserstoffes wirkte auf ammoniakalische Silberlösung ein und lieferte eine Silberverbindung, welche derjenigen des Isopropylacetylen gleich und, mit HCl behandelt, eine gegen 35° siedendes Valerylen entband. Hierdurch argumentirt sich dieser Theil des Kohlenwasserstoffgemenges, nach der Ansicht des Hrn. Eltekoff, als



und die Anwesenheit des Isopropyläthylens in dem käuflichen Amylen. Der weit grössere Theil des aus dem Bromür, mittelst weingeistiger Kalilauge, erhaltenen Kohlenwasserstoffes siedete bei 51 — 52°, war unfähig Metallverbindungen zu liefern und zeichnete sich von allen bekannten Valerylenen aus. Dieses Valerylen ist jedenfalls aus dem Pentylen, aus welchem Hr. Wischnegradsky Methylpropylcarbinol erhalten hat und dessen Structur entweder  $CH_3 CH_2 CH \equiv CH . CH_3$  oder  $CH_3 CH_2 CH_2 \equiv CH CH_3$  ist, entstanden. Da aber Isopropyläthylen ausschliesslich  $(CH_3)_2 CH . C \equiv CH$  giebt, so hält sich Hr. Eltekoff zu der Behauptung — der Kohlenwasserstoff



müsse gleichfalls ein auf Metalllösungen einwirkendes Valerylen liefern — berechtigt. Weil nun aber das in Rede stehende Valerylen die entgegengesetzten Eigenschaften hat, so könne es nur aus dem Pentylen  $CH_3 CH_2 CH \equiv CH CH_3$  entstanden sein. Deshalb legt der Autor dem Kohlenwasserstoff, welcher Hr. Wischnegradsky Methylpropylcarbinol geliefert hat, die letzte Formel bei. Was die Herkunft dieses Pentylens anbetrifft, so neigte sich Hr. Wischnegradsky zu der Annahme, dasselbe sei aus dem in dem Gährungsalkohol wahrscheinlich enthaltenen normalen Amylalkohol entstanden. Hr. Eltekoff hingegen hält es für wahrscheinlicher seine Bildung mittelst einer stattfindenden Atomumlagerung aus dem optisch activen

Gährungsalkohol  $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ C_2H_5 \end{matrix} > CH . CH_2 OH$  analog wie Trimethyläthy-

len auf directem Wege aus dem optisch unwirksamen Amylalkohol entsteht. Diese wenig wahrscheinliche, den bekannten Analogien widersprechende Vermuthung stützt sich hauptsächlich auf die Angabe von Nevolé, welcher aus dem Isobutylalkohol, unter dem Einflusse von  $Zn Cl_2$ , zwei Butylene:  $(CH_3)_2 C \equiv CH_3$  und  $CH_3 CH \equiv CH_3$  (?) erhalten haben will.

**478. R. Gerstl: Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.**

1311. W. Garton, Southampton. „Bierbrauen.“  
Datirt 27. März 1876.

1321. T. H. Cobley, Dunstable und J. A. Dixon, Glasgow.  
„Gewinnung von Kupfer aus seinen Schwefelerzen.“  
Datirt 28. März 1876.

Das Princip des Processes ist die Ueberführung des Sulfides in Sulfat, Lösen des Letztern, und Abscheiden des Kupfers in üblicher Weise. Die Erze werden fein gepulvert, mit einer wasserhaltigen Thonerde vermengt, mit Wasser, oder Chillsalpeterlösung zu kleinen Ballen geformt, die man unter mässigem Luftzutritt in Oefen, in denen sie gegen reducirende Gase geschützt sind, röstet. Die Hitze soll dunkle Rothglut nicht übersteigen. Schwefelarmen Erzen setzt man Schwefel in Gestalt von Eisenpyriten zu.

1445. R. Werdermann, London. „Gewinnung von Gold und Silber aus armen Erzen.“  
Datirt 5. April 1876.

Die feingepulverten Schwefelerze werden mittelst Ozons in Sulfate übergeführt und diese dann in üblicher Weise verarbeitet.

1451. J. Palmer, Tranmere. Engl. „Dem Gärben vorangehende Behandlung getrockneter Häute.“  
Datirt 5. April 1876.

Einweichen in Wasser, Enthaaren mittelst Aetznatron, Waschen mit verdünnter Schwefelsäure, Behandeln mit Kalkmilch, Waschen und Trocknen in Centrifugalmaschinen.

1466. W. R. Lake, London. (W. H. St. John, New York.)  
„Gasfabrikation.“  
Datirt 6. April 1876.

1492. P. Jensen, London. (T. Achtelstetter, Nürnberg, und S. von Sawiczewsky, Wien.) „Präservirung von rohem Fleisch.“  
Datirt 7. April 1876.

Weichen in Natronbicarbonatlösung, Auswaschen mit Wasser, in einen luftverdünnten Raum gelegt, mit Lösung von Salicylsäure und Alkohol in Wasser benützt, in Zinnbüchsen gepackt, längere Zeit einer Kältemischung ausgesetzt und die Büchsen dann hermetisch geschlossen.

1513. J. Cammack und A. Walker, St. Helens bei Liverpool.  
„Eindampf- und Concentrirpfannen.“  
Datirt 10. April 1876.

1541. H. E. Newton, London. (Lamboi und Vandesmet, Paris.)  
„Wiederbelebung von gebrauchter Thierkohle.“  
Datirt 11. April 1876.

Behandlung der Kohle mit erhitzter Aetzlauge in einem rotirenden Cylinder.

1609. W. R. Lake, London. (S. Stein, Bonn.) „Eisen- und Stahlraffination.“  
Datirt 17. April 1876.

Zur Elimination von Schwefel und Phosphor wird Cyanammonium vorgeschlagen. Die Bildung dieser Verbindung wird durch Zusatz von Titanerz, oder von Pottasche

zum Rohmateriale (oder Erze), und Einführen von überhitztem Wasserdampf und Kohlenwasserstoffgasen in den Hohofen, oder Bessemer-Converter, oder Siemens'schen Ofen, bewerkstelligt. Die Specification giebt Einzelheiten für die verschiedenen Fälle.

1661. Dr. F. Tiemann, Braunschweig. „Vanillin aus Nelkenöl.“  
Datirt 20. April 1876.

Das Oel wird mit der dreifachen Volummenge Aether verdünnt und die ätherische Lösung mit schwacher Aetzalkalilösung geschüttelt. Das im Nelkenöl vorhandene Eugenol ist nunmehr an das Alkali gebunden; durch Ansäuern der alkalischen Lösung und Schütteln mit Aether, bringt man das Eugenol in das letztere Lösungsmittel, aus dem es durch Abdestilliren des Aethers rein erhalten wird. Das reine Eugenol wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Aceto-Eugenol übergeführt und dieses in sehr verdünnter Lösung mit einer sehr schwachen warmen Lösung von Kalpermanganat oxydirt. Man filtrirt, macht schwach alkalisch, concentrirt, säuert an, und zieht das Vanillin mittelst Aether aus.

1680. T. Bowen, Morriston bei Swansea. „Concentriren von Schwefelsäure.“  
Datirt 21. April 1876.

1704. B. Fixsen, St. Petersburg. (L. Dankwerth, St. Petersburg.)  
„Guttapercha-Composition.“  
Datirt 22. April 1876.

Gleiche Gewichtstheile von Kautschuk und Ozokerit, mit einem Zusatz von Schwefel, sollen ein dem gewöhnlichen vulcanisirten Kautschuk gleich elastisches Material bilden, das aber in Bezug auf Widerstand gegen kräftige Säuren und raschen Temperaturwechsel entschieden vorzüglicher sein soll.

1770. W. S. Squire, London. „Darstellung von Glaubersalz.“  
Datirt 27. April 1876. P. P.

1782. J. Hargreaves, Widnes. „Darstellung von Glaubersalz.“  
Datirt 27. April 1876.

Verbesserungen im mechanischen Theile des bekannten Processes.

1783. J. A. Muller, Amsterdam. „Gasfabrikation.“  
Datirt 27. April 1876.

Das gasliefernde Material sind die Hüllen von Reiskörnern. Siehe Pat. Spec. 1876 im vorigen Hefte.

1803. C. Pieper, Dresden. „Copirdinte.“  
Datirt 28. April 1876.

Die Basis ist Kreide, Talg und Stearin, oder japanisches Wachs, mit der nöthigen Menge von Alkohol. Anilin, Methylnaillin und Fuchsin sind die färbenden Zusätze.

1851. Simpson, Brooke und Royle, Harrow bei London.  
„Behandlung von Alizarin.“  
Datirt 2. Mai 1876.

Das als feuchte Masse erhaltene Alizarin wird mit Kalkhydrat zu einem Teige verrührt, dieser dann in heißen Stuben getrocknet und, wenn trocken, pulverisirt. So gewonnenes Pulver soll sich leicht wieder lösen.

1865. A. Lloyd, London. „Coca-Auszug.“  
Datirt 8. Mai 1876.

Wässriger Auszug der Blätter von *Erythroylon coca* wird verschiedenen präservirten Nahrungsmitteln zugesetzt. Bekanntlich enthalten diese Blätter ein Alka-

loid, dessen Genuss dem thierischen Stoffwechsel sehr hindernd entgegenwirkt, und somit bei Nahrungsmangel oder bei übermässiger Körperanstrengung höchst nützlich sein soll.

1893. Rawson und Slater, London. „Reinigen von Cloakenwässern.“

Datirt 5. Mai 1876.

Die werthvollen Bestandtheile dieser Wässer werden durch Zusatz von Kieselfluor- oder Borfluorwasserstoffsäure für sich allein, oder im Verein mit Kohle, Thonerde und Blut, niedergeschlagen. Die genannten Säuren werden in Gestalt von Eisen-, Thonerde-, Mangan- oder Zinksalz angewandt. Die folgenden Mengenverhältnisse werden beispielsweise angeführt:

Borfluorwasserstoffsäure . . . . .	6 Pfund
Verkohlte Rückstände von Abflusswässern	6 -
Thonerde frei von erdigen Carbonaten . . . . .	20 -
Blut . . . . .	70 Grän.

Diese Mischung genügt für 1000 Gallonen Cloakenwasser.

1904. E. Solvay, Brüssel. „Sodafabrikation.“

Datirt 5. Mai 1876.

Es sind dies Verbesserungen im mechanischen Theile des bekannten Ammoniakprocesses, die zum Zwecke haben:

- 1) Die vom eben gebildeten Sodabicarbonat geschiedene ammoniakalische Flüssigkeit continuirlich und in grösseren Mengen zu destilliren.
- 2) Aus dieser Flüssigkeit vorher alles kohlen-saure Ammoniak zu entfernen.
- 3) So wenig Kalk als möglich zu gebrauchen.
- 4) Die durch das Löschen des Kalkes erzeugte Hitze, so wie auch den Abzugsdampf der Treibmaschinen auszunützen.
- 5) Kalk, wie er aus den Bronnöfen kommt, mit seinen Unreinigkeiten u. s. w. verwenden zu können.
- 6) Eine zu heftige Entbindung von Gas, die durch plötzliches Zusammenkommen der ammoniakalischen Flüssigkeit mit dem Kalk sich ergeben würde, zu verhindern.

Die Einzelheiten können ohne Beilage von Zeichnungen nicht leicht beschrieben werden.

1927. H. Deacon, Widnes. „Chlorfabrikation.“

Datirt 8. Mai 1876.

Es handelt sich hier um die Absorption der im Laufe des Deacon'schen Chlorbereittingsverfahrens aus den Zersetzungsapparaten unverändert austretenden Salzsäure. Das Absorptionsmedium ist Eisensenquioxyd, mit Kupfersulfatlösung getränkt, und in aufrechten Cylindern geschichtet. Wenn die Absorption stattgefunden hat, lässt man auf die erforderliche Temperatur erhitze Luft, oder ein Gemenge von Luft und Salzsäuregas, über diese mit Salzsäure chargirte Masse streichen; diese agirt demnach auch als Zersetzungs-mittel der Salzsäure.

1998. C. Humfrey, Chester, Engl. „Raffiniren von Mineralölen.“

Datirt 12. Mai 1876.

Das Agitiren des Oeles mit den betreffenden Chemikalien wird durch Eintreiben von comprimirt Luft bewerkstelligt.

2001. W. Morgan-Brown, London und Paris. (L. J. Duroux, Paris.) „Reinigen von Terpentinöl.“

Datirt 12. Mai 1876.

Das Oel wird mit etwa 3 pCt. pulverisirtem Alaun eine Stunde lang umgerührt, und nach Absetzen von der geschiedenen Unreinigkeit abgezapt.



2002. E. A. Parnell, Swansea, Engl. „Gewinnung des Arsens aus Rückständen der Anilinfabrikation.“

Datirt 12. Mai 1876.

Beim Erhitzen dieser Rückstände destillirt nur etwa ein Drittel des Arsens ab; der übrige Theil bleibt als arsensaure Kalk zurück. Patentinhaber setzt diesem Salze kieselhaltigen Sand und Kohle zu und erhitzt; das Arsen verflüchtigt sich und kiesel-saurer Kalk bleibt in der Retorte.

2025. W. G. Valentin, London. „Bereitung von Dextrin-Maltose.“

Datirt 18. Mai 1876.

Die Specification enthält eine Modification des unter 8909/1874 patentirten Verfahrens und besteht diese darin, dass die Flüssigkeit, aus welcher die Dextrin-Maltose sich ausscheidet, nur theilweise im luftverdünnten Raume eingedampft wird; sobald dieselbe so weit concentrirt ist, dass der schwefelsaure Kalk sich in krystal-linischer Form auszuscheiden beginnt, wird das Eindampfen in offener Pfanne fort-gesetzt. Auch wird in diesem letztern Falle der Umrührapparat durch Eintreiben von Luft- oder Kohlensäuregas ersetzt. So gewonnene Glucose ist weiss, hart, bricht wie Glas, und ist nicht braun und klebrig, wie solches, deren endgültiges Trocknen in der Vacuumpfanne beendigt worden ist.

2069. W. E. Robinson, Accrington, Engl. „Behandlung natürlicher Phosphate.“

Datirt 16. Mai 1876.

Thonerde- oder Eisenphosphat wird in Salzsäure gelöst, der Lösung eine ent-sprechende Menge Schwefelsäure zugesetzt, und aus dieser Lösung schlägt man die Thonerde und das Eisenoxyd durch Zusatz von Gaswasser nieder. Man decantirt, benützt die Mutterflüssigkeit als Zusatz zu Düngemitteln, löst den Niederschlag in Schwefelsäure, setzt dieser Lösung Ammoniak- oder Kalisulfat zu und lässt den be-treffenden Alaun herauskrystallisiren.

2073. J. Mactear, Glasgow. „Verbesserter Drehofen für Sodabereitung.“

Datirt 17. Mai 1876.

2080. G. Bischof, London. „Filtriren von Trinkwasser und Reinigen von Cloakenflüssigkeit.“

Datirt 17. Mai 1876.

Das Filtrirmedium für beide Zwecke ist das unter 88/1878 patentirte schwam-mige Eisen; gegenwärtige Specification handelt von der Einrichtung der Cisternen u. s. w.

2088. Sir J. Mason, Erdington bei Birmingham, und A. Parkes, Gravelly Hill bei Birmingham. „Behandlung von Nickelerzen.“

Datirt 17. Mai 1876.

Die Erze werden sogleich zu Legirungen verarbeitet. Hat man mit Sauer-stoffen zu thun, so schmilzt man sie mit metallischem Kupfer- und Kohlenstaub; Schwefelnickel wird mit Schwefelkupfer und Kohle geschmolzen, das Produkt wird in Salzsäure gelöst und aus der Lösung das Nickel in üblicher Weise abgeschieden, wenn man dieses Metall für sich allein gewinnen will.

2143. E. Solvay, Brüssel. „Sodafabrikation.“

Datirt 20. Mai 1876.

Die hier beschriebene Modification besteht im Zusammenbringen von reiner Kohlensäure mit dem aus dem unter 1904/1876<sup>1)</sup> erwähnten Destillationsapparat kommenden Ammoniakdämpfen; das gebildete Carbonat gelangt dann in die mit

<sup>1)</sup> Siehe oben.

Chlornatrium chargirten Gaswässer. Die Kohlensäure kann durch das theilweise Zersetzen von Sodabicarbonat mittelst Dampf oder aber auf anderen Wegen gewonnen werden. Die Ueberführung des im Laufe der Fabrikation sich ergebenden doppelt kohlensauren Natrons in das einfach kohlensaure Salz mag auch durch Behandeln des ersteren Salzes mit Ammoniakgas, oder mit dem freien Ammoniak enthaltenden Gaswässern, nachdem selbe mit Chlornatrium chargirt worden sind, bewerkstelligt werden.

2147. F. W. B. Mohr, London. „Verwerthung des in der Reinigung von Leuchtgas ausgenützten Eisenoxydes.“

Datirt 20. Mai 1876.

Diese Rückstände werden erst mit heissem Wasser ausgelaugt, um die löslichen Ammoniaksalze fortzuschaffen, und dann mit concentrirter Aetznatronlösung. Die letzt erhaltene Lösung wird, nach dem Abziehen von den unlöslichen Theilen, mittelst Salzsäure schwach angesäuert, um einen Theil des Schwefels abzuscheiden, und nachher mit einem Eisenoxydsalze und einem Oxydationsmittel, etwa Bleichkalk, versetzt, um Berliner Blau zu gewinnen.

2268. W. Brookes, London. (C. H. O. Radde, Hamburg.) „Grundmaterial für Druckerfarben.“

Datirt 30. Mai 1876.

Man schmilzt 30 Pfund Schaffett (von der Nähe der Nieren) mit 15 Pfund weissem gebleichten Bienenwachs, setzt eine für sich allein zusammengerührte Mischung von 30 Pfund venetianischem Terpentin, 7½ Pfund gebleichtem Leinsamenöl und 7½ Pfund gebleichtem Mohnöl zu, und erhitzt das Gemenge unter fortwährendem Umrühren bis auf 90° C. Es werden nun 1½ Pfund Aetznatron eingetragen, und nachdem das Ganze wohl durcheinander gerührt worden, wird eine Hand voll Kochsalz eingeworfen. Man zapft ab, lässt in Pfannen abkühlen, und entfernt von den Kuchen den untern Theil, der die durch das Salz niedergelassenen Unreinigkeiten enthält. Das so gewonnene Material wird dann mit entsprechenden Mengen Zinnober, Chromgelb, Ultramarin und dergl. vermischt.

2285. R. W. Wallace, Battersea bei London. „Darstellung von Schwefelsäureanhydrid und Nordhäuser Schwefelsäure.“

Datirt 30. Mai 1876.

Das Anhydrid wird durch Erhitzen von zweifach schwefelsaurem Natron in thönernen Retorten dargestellt und in Krügen aus gleichem Materiale aufgefangen. Diese Krüge haben einen mit Ein- und Austrittsröhren versehenen Deckel, der entfernt und durch eine einfache Platte ersetzt werden kann; man ist auf diese Weise in den Stand gesetzt, die Säure im Auffanggefäße zu transportiren, und so das Verbreiten der Säuredämpfe bei etwaigem Umgießen zu vermeiden.

Die im Anfange der Destillation übergehende Dämpfe, aus Wasser und Schwefelsäure bestehend, fängt man besonders auf. Durch fortgesetztes Eintragen von Schwefelsäure in die Retorte kann der Process continuirlich gemacht werden; es bildet sich da nämlich zweifach schwefelsaures Natron.

Eine zweite Methode zur Anhydridgewinnung ist Oxydiren von Schwefligsäure. Die Letztere wird durch Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure in glasirten Graphitretorten und Leiten der Dämpfe durch rothglühende Röhren aus demselben Materiale gewonnen; das Wasser und unzersetzte Schwefelsäure werden mittelst Chlorcalcium absorbirt, und die Schwefelsäure und der Sauerstoff vereinigen sich zu Schwefelsäureanhydrid.

Zur Concentration der hier gebrauchten Schwefelsäure wird Einleiten von erhitzter Luft in die Säure vorgeschlagen.

2305. J. Schwartz, London. „Zuckerraffination.“

Datirt 31. Mai 1876.

Der Rohzucker wird in der Centrifugalmaschine mit eiskaltem Wasser befeuchtet; es scheiden sich die Unreinigkeiten mit weniger Verlust an Zucker aus, als bei Gebrauch von Wasser von gewöhnlicher oder gar höherer Temperatur.

## 2390. W. Whitthred, Liverpool. „Zinkweiss.“

Datirt 8. Juni 1876.

Man schlägt Zink aus alkalischen Lösungen seiner Salze mit Schwefelwasserstoff nieder, sammelt den Niederschlag, wäscht und trocknet.

Als neu reclamirt das Patent sowohl den Gebrauch von Zinksalzen als auch die Methode des Niederschlagens.

## 2505. E. G. Brewer, London. (Daudier, père et fils, Paris.) „Reinigen thierischer Wolle.“

Datirt 16. Juni 1876.

Es handelt sich hier um die Entfernung von Beimengungen vegetabilischen Ursprunges, und wird dies durch Eintauchen in eine concentrirte Lösung von Chlorcalcium, der etwas Salzsäure oder eine andere Chlormetalllösung zugesetzt worden, zu Wege gebracht. Ein solches Bad soll alle vegetabilischen Faserstoffe lösen, die Thierwolle aber unverändert lassen.

## 2515. A. Browne, London. (D. H. L. D'halluin, Paris.) „Lösungsmittel für Firnisse.“

Datirt 17. Juni 1876.

Das in der Runkelrübenzuckerfabrikation zurückbleibende Fuselöl wird mit etwa einem Fünftel seines Gewichtes Schwefelsäure destillirt und das Destillat in drei Fractionen aufgefangen. Das zuletzt übergehende Produkt wird mit kohlenstoffreichem Alkali neutralisirt und dann, behufs Entfernung des alkalischen Sulfates, mit Wasser ausgelaugt; der zurückbleibende Syrup ist ein vortreffliches Lösungsmittel für beinahe alle im Handel vorkommenden Gummi- und Firnissearten.

## 2519. J. H. Johnson, London. (Christoffe und Bouilbet, Paris.) „Behandlung gewisser Nickelerze.“

Datirt 17. Juni 1876.

Ein aus Neu-Caledonien stammendes Nickel Erz enthält bedeutende Mengen von Eisen, in Gestalt von Oxyden und als Silicat, und die Gegenwart dieses Metalles verlangt, dass dieses Erz nicht direct ausgeschmolzen werde, weil sonst das Eisen sich mit dem Nickel vereinigen, und die nützlichen Eigenschaften des Letzteren beeinträchtigen würde. Das Eisen ist dem Erze nur mechanisch beigemischt; man kann es mit blossen Auge in Schichten oder Knoten erkennen. Es wird somit zum grössten Theile auf mechanischem Wege getrennt; das zerkleinerte Erz wird erst mit Wasser geschlämmt, wobei grosse Mengen Eisen, aber nur sehr wenig Nickel fortgehen; sodann wird der geschlämmte Theil mit Salzsäure behandelt, wobei wieder nur wenig Nickel mit dem Eisen in Lösung geht. Wenn das Erz seine Farbe verloren hat, untersucht man auf Eisen, und falls solches noch zugegen ist, wiederholt man die Behandlung mit Salzsäure. Erscheint nun der Rückstand schön grün, so schmilzt man ihn mit Holzkohlen und einem Flussmittel aus.

Die verschiedenen Auslaugflüssigkeiten, nur wässerige und saure, werden mit pulverisirter Kreide bis zum Ausfallen des Eisens versetzt, und die überstehende Lösung, nach Absetzen, abgezogen. Aus der die Chloride von Nickel, Calcium und Magnesium enthaltenden Flüssigkeit wird das Nickel in Gestalt von Sesquioxid durch Zusatz von Chlorcalcium und sodann von Kalkwasser niedergeschlagen. Der Niederschlag wird nach dem Waschen und Trocknen wie üblich reducirt.

Um den mit der commercieellen Salzsäure eingeführten Schwefel zu entfernen, muss man darauf sehen, dass aus der erwähnten Lösung der Chloride von Nickel und Magnesium auch etwas Magnesium niederfalle, was dadurch erreicht wird, dass man alles Nickel niederschlägt. Der Niederschlag wird nun wiederholt mit heissem Wasser, dann mit angestüertem Wasser gewaschen und wie vorher im Tiegel mit Holzkohle ausgeschmolzen. Das Magnesium geht mit dem Schwefel als Schlacke ab.

Es wird ferner vorgeschlagen, anstatt Salzsäure, Oxalsäure zu gebrauchen, weil in diesem Falle das Nickel sich als unlösliches Oxalat von Eisen u. s. w. trennt.

## 2563. J. Swindells, Warrington. „Synthetische Darstellung von Ammoniak.“

Datirt 21. Juni 1876.

Ein Gemenge von atmosphärischer Luft und Dampf wird über erhitzte Kohle geleitet; die austretenden Gase werden durch eine Aetzkalklösung geleitet, und den entweichenden Stickstoff und Wasserstoff vereinigt man durch Erhitzen in mit Thonstücken gefüllten Kammern zu Ammoniak.

## 2591. T. B. Redwood, North-Finchley bei London. „Gasfabrikation.“

Datirt 23. Juni 1876.

Modification im mechanischen Theile des unter 2685/1875 <sup>1)</sup> patentirten Verfahrens.

## 2601. F. Wirth, Frankfurt am Main. (F. Wicker, Barmen.) „Künstliche Eiszeugung.“

Datirt 23. Juni 1876.

Es wird destillirtes Wasser, das durch eine mechanische Vorrichtung frei von Luft aufgefangen wird, zum Gefrieren gebracht. So gewonnenes Eis soll dicht und transparent wie natürliches sein.

## 2614. J. H. Johnson, London. (H. P. O. Lissagaray, Pantin bei Paris.) „Künstlicher Dünger.“

Datirt 24. Juni 1876.

## 2620. G. I. J. Wells, Widnes. „Sodafabrikation.“

Datirt 24. Juni 1876.

## 2630. Kingzett und Zingler, London. „Entfärben von Blotalbumin.“

Datirt 26. Juni 1876.

Blutserum wird mit Terpentinöl vermengt und durch die auf 15° C. erwärmte Mischung atmosphärische Luft geleitet. Es soll ein nahezu farbloses Albumin entstehen.

## 2685. Duncan und Newlands, London. „Zuckerraffination.“

Datirt 29. Juni 1876.

Modification des unter 1870/1874 patentirten Verfahrens <sup>2)</sup>, darin bestehend, dass der Dampf durch ein kreisförmig gebogenes Rohr seitwärts in die Centrifugalmaschine eingeführt wird, wodurch derselbe im Zustande grösserer Trockenheit dasselbst eintritt.

## 2690. Duncan und Newlands, London. „Darstellung von schwefelsaurer Thonerde.“

Datirt 30. Juni 1876.

Pulverisirter Bauxit, so eisenarm wie möglich, wird mit Schwefelsäure von 70 pCt. Stärke zusammengerührt und die breiige Masse in einem aus Backsteinen geformten Reservoir erstarren gelassen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 722.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 203.

## 479. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

### I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

Bd. 189, Heft 1 u. 2.

- Cross, Charles J. Ueber den normalen, primären Heptylalkohol und einige seiner Derivate. S. 1.
- Hofmeister, Dr. Franz. Beiträge zur Kenntniss der Amidosturen. S. 6.
- Butlerow, A. Ueber Isodibutylen. S. 44.
- Thörner, Wilh. Untersuchungen über das Paratolyketon. S. 83.
- Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der polytechnischen Schule zu Delft:
- 10) Kramers, Dr. J. G. Ueber die Zersetzungsprodukte des Phenols in der Glühhitze. S. 129.
  - 11) Derselbe. Ueber die Zersetzungsprodukte des Chlorphenols in der Glühhitze. S. 135.
  - 12) Derselbe. Ueber die Products der directen Chlorirung des Diphenyls. S. 142.
- Stenhouse, John und Groves, Charles E. Beiträge zur Geschichte der Naphtalinreihe. S. 145.
- Schiff, Hugo. Ueber Acetylenharnstoff. S. 157.
- Derselbe. Eigenthümliche Zersetzung des Borsäureäthers. S. 162.
- Benedikt, Rud. Ueber die Einwirkung von Brom auf Phloroglucin. S. 165.
- Böttlinger, Dr. Carl. Ueber einige Uvitinsäurederivate. S. 171.
- Borneman, Wilhelm. Ueber Chlorjod, Bromjod, Chlorbrom und deren Verhalten gegen Wasser. S. 183.
- Mittheilungen aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Halle a. S.:
- 92) Heintz, W. Beitrag zur Kenntniss des Diacetonamins und des Vinyl-diacetonamins (Isoacetonamins). S. 214.
  - 93) Derselbe. Ueber die Einwirkung der Blausäure auf salzsaures Diacetonamin. S. 231.

### II. Archiv der Pharmacie.

October.

- Müller, Alex. Luftheizung und Kohlenoxydvergiftung. S. 289.
- Pfeiffer, Emil. Ueber Bischofit. S. 296.
- Mylius, E. Ueber das künstliche Senföl. S. 306.
- Hobe. Giftschrank. S. 311.
- Hirschsohn, Ed. Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Dorpat. S. 312.

### III. Dingler's polytechnisches Journal.

Bd. 225, Heft 6.

- Muoncke, Rob. Orsat's Apparat für Rauchgaseanalyse. S. 557.
- Hart, Edw. Zur volumetrischen Bestimmung des Eisens im Eisenerze. S. 560.
- Strohmer, J. Ueber die Aufarbeitung der Uranrückstände von Phosphorsäurebestimmungen. S. 563.
- Zur Prüfung von Portlandcement. S. 565.
- Lunge, G. Ueber die denitrende Function des Gloverthurms. S. 570.
- Dunnachie, J. Ueber feuerfeste Ziegel. S. 583.
- Heumann, K. Zur Theorie leuchtender Flamme. S. 589.
- Vogel, H. W. Untersuchungen über Weinfälschungen. S. 596.
- Depierre. Ueber die Indigobereitung in Pondichéry und an der Küste Coromandel. S. 601.

Bd. 226, Heft 1 u. 2.

- Ward, W. P. Ueber die Darstellung von Ferromangan im Hobofen. S. 53.
- Kirk, Henry. Ueber homogenes Eisen und den Grad der Homogenität des Eisens, welcher durch die verschiedenen Puddelsysteme erreichbar ist. S. 56.

- Liedemann, Otto. Die Probirung von Blicksilber auf den Gold- und Silbergehalt. S. 66.
- Winkler, Cl. Ueber die Widerstandsfähigkeit des Aluminiums gegen äussere Einflüsse. S. 70.
- Wurster, C. Beiträge zur Kenntniss der Leimung des Papiers. S. 75.
- Wigner, G. W. und Harland, R. H. Ueber Bleiweiss. S. 82.
- Stanford, E. C. C. Ueber Jodfabrikation. S. 85.
- Fischer, Ferd. Ueber die Reinigung des Kesselspeisewassers nach C. de Haën's und E. Böhlig's Verfahren. S. 94.
- Bachmayer, Wilh. Ueber Hühner's Methode zur Bestimmung fremder Fette im Butterfett. S. 103.
- Bell, J. L. und Stead. Ueber homogenes Eisen. S. 164.
- Mactear, James und Lunge, G. Ueber die Controle der Verluste an schwefeliger Säure in dem Bleikammerprocess. S. 167.
- Hjelt, R. Untersuchungen über den Uebergang des in den Pyriten vorkommenden Arsens in die Schwefelsäure und in die aus letzterer in der Sodafabrikation dargestellten Produkte. S. 173.
- Schwarz, H. Zwei Methoden zur Gewinnung von Zucker aus Melasse: Kalkmose und Kalk-Kalisulfat-Verfahren. S. 182.
- Perry. Ueber Braunsteinanalyse. S. 194.
- Bischof, Carl. Ueber Bestimmung des Bindevermögens der Thone. S. 195.
- Thomsen, Alex. C. Gasbereitung für Blasetsche. S. 205.
- Judell, G. Ueber die Methoden zur Conservirung des Fleisches. (Schluss der Tabellenbeilage.) S. 209.

## IV. Comptes rendus.

No. 15—17.

- Berthelot. Appareil pour mesurer la chaleur de vaporisation des liquides. P. 646.  
— Sur la détermination de la chaleur de fusion. P. 648.  
— Remarques sur les variations de la chaleur dégagée par l'union de l'eau et de l'acide sulfurique à diverses températures. P. 651.
- Kern, S. Sur le spectre du Davyum. P. 667.
- Vincent, C. Décomposition pyrogénée des chlorhydrate, bromhydrate et iodhydrate de triméthylamine; nouvelle caractéristique des méthylamines. P. 667.
- Bondonneau. De l'iode d'amidon. P. 671.
- Friedel, Crafts et Ador. Synthèse de l'acide benzoïque et de la benzophénone. P. 672.
- Bouvet, A. Adresse une Note relative à une disposition destinée à comprimer l'oxygène et l'hydrogène jusqu'à des pressions très considérables. P. 681.
- Hément, F. Adresse une Note relative au maximum de densité de l'eau. P. 683.
- Haro. Adresse une Note relative à une nouvelle méthode pour déterminer la richesse alcoolique des vins. P. 683.
- Govi. Sur la non-transparence du fer et du platine incandescents. P. 699.
- Hérel. Emploi de l'eau de chaux pour fixer les acides gras des eaux d'alimentation des chaudières, dans les machines pourvues de condenseurs à surface. P. 702.
- Bourgoin, E. Formation de l'allylène aux dépens de l'anhydride bromocitra-pyrotartrique. P. 710.
- Tcherniak. Note sur la dibrométhylcarbylamine. P. 711.
- Jodin, v. Recherches sur la glycogénèse végétale. P. 717.
- Husson, C. Recherches des corps gras introduits frauduleusement dans le beurre. P. 718.
- Chevreul, E. Résumé d'une histoire de la matière (première Note). P. 733.  
— Sur une des causes de la coloration en rouge des feuilles du *Cisus quinquefolia*. P. 733.
- Cassius, C. Préparations de sulfure de carbone amené à l'état solide au moyen de la potasse. P. 743.

- Plicque, J.-F. Expériences relatives à la formation de l'outremer artificiel. P. 749.  
 Gautier, Arm. Sur les catéchines et leur constitution. P. 752.  
 Villiers, A. Sur les acétates acides. P. 755.  
 Puchot, E. Recherches sur le butylène et sur ses dérivés. P. 757.

### V. Annales de Chimie et de Physique.

V. Sér., T. XI, Mai 1877.

- Gaugain, J.-M. Mémoire sur la distribution du magnétisme dans les électroaimants.  
 Bertin et Garre. Mémoire sur la cause des mouvements du radiomètre.  
 Loret, J. L. Spectroscope à oculaire fluorescent.  
 Thomson, W. Électricité atmosphérique.  
 Boll, Frantz. Sur l'anatomie et la physiologie de la rétine.  
 Kühne, W. Divers travaux sur la photochimie de la rétine.  
 Boussingault, Joseph. Sur la matière contenue dans les pétales des fleurs.  
 Damour, A. Sur un fer métallique, trouvé à Santa-Catarina (Brésil).  
 Reboux, M. Origine de l'ambre, son emploi dans l'antiquité et son usage actuel.

V. Sér., T. XI, Juin 1877.

- Chastaing, P. Etude sur la pout de la lumière dans les actions chimiques et en particulier dans les oxydations.  
 Wurtz, A. Sur un polymère d'oxyde d'éthylène.  
 Fliche, P. et Grandeau, L. Recherches chimiques sur la composition des feuilles du pin noir d'Autriche.  
 Gavazzi, Pietro, Dr. Analyse chimique et pouvoir fertilisant des laves et autre substances rejetées par les volcans.  
 Claude, Bernard. Critique expérimentale sur la fonction glycogénésique de foie.  
 Gayon. Développement comparatif de l'*Aspergillus glaucus* et de l'*Aspergillus niger* dans un milieu artificiel.

V. Sér., T. XI, Juillet 1877.

- Miquel, Pierre. Sur quelques combinaisons nouvelles de l'acide sulfocyanique.  
 Grimaux, E. Recherches synthétiques sur la série urique.

V. Sér., T. XI, Aout 1877.

- Crovo, A. Mesure de l'intensité calorifique des radiations solaires et de leur absorption par l'atmosphère terrestre.  
 Amagat, E. H. Mémoire sur la compressibilité des liquides.  
 Bourgoin, E. et Reboul, E. Faits pour servir à l'histoire des abcides pyrotartriques.  
 Schloessing, Th. Sur la séparation de la potasse et de la soude.  
 Parreno, Garcia. Détermination du manganèse métallique par la voie volumétrique.  
 Table des Matières du tome XI (5<sup>e</sup> série).

V. Sér., T. XIII, Septembre 1877.

- Becquerel, Henri. Recherches expérimentales sur la polarisation rotatoire magnétique.  
 Delachanal, B. et Mermet, A. Méthode d'analyse complète des sulfures et sulfocarbonates alcalins, foies de soufre et autre produits industriels analogues.  
 Clermont, Ph., de et Guiot, H. Sur le sulfure de manganèse.  
 Rowland, H. Sur l'action électromagnétique de la convection électrique.  
 Pierre, Isidore. Recherches expérimentales sur le blé huilé ou graissé.  
 Ditte, Alfred. Séparation du fer du chrome et de l'uranium.  
 Colachanal, B. Sur la richesse des solutions de sulfocarbonate de potassium, en fonction de leur densité et de leur degré aréométrique.  
 Wallner, M. Sur un spectre de l'étincelle électrique dans les gaz soumis à une pression croissante.

## V. Sér., T. XII, Octobre 1877.

- Lemoine, George. Equilibres chimiques entre l'hydrogène et l'iode gazeux.  
 Smith, J. Lawrence. Reclamation tendant à restituer le nom de columbino à l'élément nommé maintenant niobium et description de la colombite, de la sarnarskite, de l'euxénite et de la fergusonite des États-Unis, ainsi que des nouveaux colombates nommés hatchettolite et rogersite.  
 Lippmann, G. Relation entre les propriétés électriques et capillaires d'une surface de mercure en contact avec différents liquides.  
 Lefort, Jules et Wurtz, Frédéric. Mémoire sur la préparation et la composition de l'émétine.  
 Alluard. Des variations de la pression atmosphérique à différentes altitudes, constatées à l'Observatoire du Puy-de-Dôme, pendant les bourrasques de l'hiver 1877.

## VI. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer.

Jahrgang 1877 (No. 33—40).

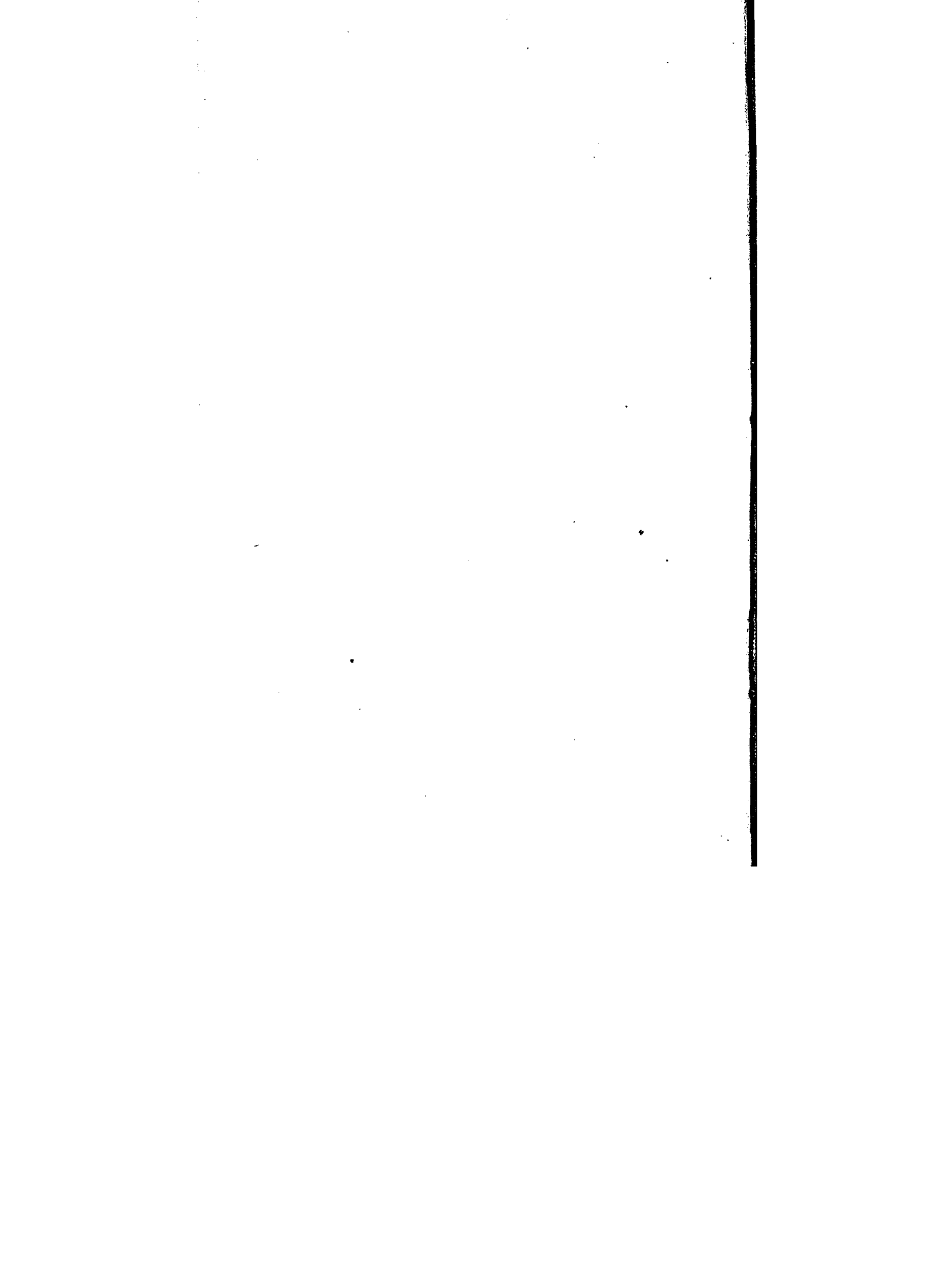
- Zineken, Aphorismen über fossile Kohlen (die ersten Erwähnungen der fossilen Kohlen in der altgriechischen Literatur).  
 Höfer, die Petroleum-Industrie in Nord-Amerika.  
 Rákoczy, Höhen- und Distanzmessen mittelst des Stampfer'schen Nivellir-Instrumentes am Küstenlande ohne Nivellir-Latte.  
 Production der Bergwerke und Salinen des Preussischen Staates im Jahre 1876.  
 Swindall's Gascementöfen.  
 Meteorologische Beobachtungen zu Clausthal.  
 Der Hunt- und Douglas-Kupferprozess.  
 Oesterreichs Bergwerksproduction im Jahre 1876.  
 Preussens Bergwerksproduction im Jahre 1872—1876.  
 Klose, Versuche über die Wirksamkeit einiger Fangvorrichtungen.  
 Henderson's verbesserte Weston'sche Differential-Flaschenzüge.  
 Stelzner, die nutzbaren Mineralien der Argentinischen Republic.  
 Köhler, die Steinkohlenformation in Nord-Spanien.  
 Die tödlichen Verunglückungen in den Preussischen Bergwerken.  
 Der Wassereinbruch auf der Zeche Tynewidd.  
 Notizen. Electricische Beleuchtung. Geologische Untersuchungen in Finland. Gautier, Zusammenpressung flüssiger Stoffe. Kupelwieser, über Roheisen- und Eisenerzeugung mit Braunkohle. Schulze, Werth der Braunkohlensche. Stein, Entphosphorungsverfahren für Eisen. Verhütung des Durchbrennens der Hochofenwandungen. Rosenthal, Fällung des Mangans mit Wasserstoffsperoxyd. Musil, die hydraulische Einrichtung der Bessmerhütten v. Tunner, Schienenfabrikation in den Vereinigten Staaten. Alberts, Phosphorgehalt des Cokes. Garnier, über die Cokesöfen der Gruben von Peronnière. Berliner Bergakademie. Gewinnung von Eisen aus Kiesabbränden. Head, verbesserte Luppenquetsche. Silliman's Verfahren, klanglosen Metalllegirungen Klang zu verleihen. Hall's Ventilator für chemische Fabriken. Osann, Herstellung dichter Stahlgüsse. Fischer, über Thermometer und Pyrometer. Monnier's Kupfergewinnungsprozess. Kern's Chromprobe. Cementkitt von Fuchs. Ausstellung von Heizungs- und Ventilationsanlagen in Cassel. Davy, ein neues Metall. St. Gotthardt Tunnel. Productionsverhältnisse im Jahre 1876. Pusch, Verunreinigung des Bodenfusses durch die Effluvia der Kaliindustrie in Stassfurt und Leopoldshall.  
 Besprechungen. Die gesammten Naturwissenschaften Bd. 3. The metallurgical review. Post, Zeitschrift für das chemische Grossgewerbe. Krause, allgemeine Chemikerzeitung. Fehland, technischer Kalender für Maschinen- und Hütteningenieure. Grothe, die Industrie Amerikas.  
 Inhaltsangaben. v. Hauer's Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch. Leonhard und Geinitz, neues Jahrbuch für Mineralogie etc. Tschermak's mineralogische Mittheilungen. Fuchs' Zeitschrift des Berg- und Hüttenmännischen Vereins für Steiermark und Kärnthen. Annales des mines.



## Berichtigungen.

Heft 14, Seite 1462, Zeile 4 v. u. lies: „160“ statt „100“.  
- 1497, - 16 und 17 v. o. lies: „CH<sub>2</sub>:CH.CH:CH<sub>2</sub>“ statt  
„CH<sub>2</sub>.CH:CH.CH<sub>2</sub>“.

Nächste Sitzung: Montag, 12. November 1877.



## Sitzung vom 12. November 1877.

Vorsitzender: Herr A. W. Hofmann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das Ehrenmitglied, Hrn. Fresenius aus Wiesbaden, sowie die auswärtigen Mitglieder der Gesellschaft, Hrn. A. Christomanos aus Athen und Hrn. Friedrich Knapp aus Braunschweig, welche sämmtlich in der Sitzung anwesend sind.

Der Vorsitzende zeigt zugleich an, dass Hr. Fresenius Mittheilungen über analytische Methoden geben, Hr. Knapp aber einen Vortrag über ein neues, von ihm ausgearbeitetes Gerbereiverfahren halten werde.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Vincenz Kletzinsky, Prof. und Landesgerichtschemiker,  
Wien, Wieden, Waltersgasse 7;

Richard Schöller, p. Adr. Hrn. Otto Schöller, Düren  
bei Cöln;

Dr. Weiss, Apotheker, Ludwigshafen a. Rh.;

Francis Sutton, }  
Orlando Dennis Ray, } Norwich in England;

Heinrich Caro, Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigs-  
hafen a. Rh.;

— Lohmann, Apotheker, Berlin, Thierarzneischule;

Arthur Lehmann, Gewerbeschullehrer, Iserlohn;

Dr. Georg Lippert, Vorstand d. Ultramarinfabrik, Schwein-  
furt-Oberndorf;

Dr. Theodor Koller, Rector der kgl. Realschule, Aschaffen-  
burg.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die  
Herren:

Adolph Pichler, Anger-Str. 6, II, }  
August Stromeyer, } Göttingen (durch  
G. Rack, } Chem. } H. Hübner und  
H. Aschenbrandt, } Univ.-Laborat. } P. Janasch);

Dr. S. Valente, Istituto chimico Panisperna, Rom (durch  
S. Cannizzaro und R. Schiff);

S. Vischer, Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen  
a. Rh. (durch H. Brunck und C. Glaser);

A. A. Prins Visser, } Chem. Univ.-Laborat., Leiden (durch  
P. J. Deckers, } J. M. van Bemmelen und  
Dr. F. W. Krecke, } N. Franchimont);

Dr. Adolph von den Velden, } Berlin, Chem. Univ.-Labor.  
Bernhard Lepsius, } (durch J. Bendix und  
F. Tiemann);

Hans Gysin, p. Adr. Hrn. Joh. Rud. Geigy, Basel (durch  
A. Böckmann und G. Zierold);

W. Ohlgart, Fabrikant, Kehl a. Rh. (durch P. Hepp und  
C. Wurster).

Hr. Tiemann verliest das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 12. November 1877.

Hr. Martius theilt mit, dass eine Anzahl chemischer Fabrikanten Deutschlands die Anregung zur Bildung eines Vereines gegeben habe, welcher die Wahrung der Interessen der deutschen chemischen Industrie sich zur Aufgabe machen und die deutsche chemische Gesellschaft nach dieser Richtung hin ergänzen solle. Der nachfolgende, von den Vertretern 30 verschiedener Firmen unterzeichnete Aufruf, lade die Interessenten zu einer Versammlung ein, auf

Sonntag, den 25. November cr., um 11 Uhr Vormittags,  
im „Frankfurter Hofe“ nach Frankfurt am Main.

#### A u f r u f.

„Seit langer Zeit bereits hat sich unter den Vertretern der chemischen Industrie in Deutschland das Bedürfniss nach einer engeren Vereinigung fühlbar gemacht, die in ähnlicher Weise wie die Verbände der Zucker- und Spiritusinteressenten, der Textilindustriellen, der deutschen Ingenieure u. a. ihre speciellen Fachinteressen zu wahren und zu fördern berufen wäre. Mit doppelter Dringlichkeit musste dieser Wunsch sich fühlbar machen in einer Zeit, in welcher die politische Entwicklung unseres Vaterlandes eine vollständige Umgestaltung unserer Gesetzgebung auf allen Gebieten des öffentlichen Lebens angebahnt, und deshalb jeder Industriezweig seine Bedürfnisse und Forderungen den Volksvertretungen und Behörden gegenüber durch entsprechende Organe zum Ausdruck zu bringen und zu vertreten hat. Ausser diesem nächstliegenden Zwecke würde die Vereinigung aber auch eine Reihe fortlaufender Aufgaben zu erfüllen haben, deren erfolgreiche Lösung nur auf dem Wege einer gemeinsamen Verständigung zu erreichen ist. Das Gebiet der Zoll- und Steuergesetzgebung, der Abschluss von Handelsverträgen, die Vervollständigung und Regulirung der beim Transport chemischer Producte und Rohmaterialien auf Eisenbahnen, Schiffen etc. Anwendung findenden Vorschriften und Tarife, die Entwicklung des Marken- und Patentschutzes, die Verordnungen der Polizei- und Regierungsbehörden über Einrichtung und Betrieb chemischer Fabriken, die Wirksamkeit des Reichsgesundheitsamtes, die Unterstützung neuer Erfindungen auf dem Gebiete der technischen Chemie und der darauf bezüglichen Maschinenindustrie, die

Aufklärung der öffentlichen Meinung über die gemeinsamen Interessen der Producenten und Consumenten chemischer Producte, die Regelung der Arbeiter- und Beamtenfrage, das Versicherungswesen etc. — alle diese Fragen können nur dann in fruchtbringender und den gemeinsamen Interessen entsprechender Weise behandelt, und ihrer Lösung entgegengeführt werden, wenn ein Centralorgan die Möglichkeit bietet, die Erfahrungen der Einzelnen zu sammeln, einander gegenüber zu stellen, zu discutiren und die gewonnenen Resultate zum Gemeingut zu machen.

Eine solche fruchtbringende Thätigkeit ist selbstverständlich nur möglich, wenn an die Erörterung der Fragen ohne jede Voreingenommenheit herangetreten und der Discussion der freieste Spielraum gelassen wird. Die Vereinigung würde ihren Zweck verfehlen und von vorn herein den Keim ihrer Auflösung in sich tragen, wollte sie beispielsweise auf dem Gebiete der Zollpolitik sich principiell auf den Standpunkt des Schutzzoll- oder Freihandelsystems stellen; hier wie überall soll sie vielmehr ihre Aufgabe darin suchen, die vorliegenden Fragen von Fall zu Fall vorurtheilslos und nach rein praktischen Gesichtspunkten zu behandeln und zu entscheiden.“

**Für die Bibliothek sind eingegangen:**

**Als Geschenk:**

- Oscar Widman. Om Naftalins-Klorföreningar. Akademisk Afhandling. Upsala 1877.  
(Vom Verf.)  
Alb. Atterberg u. Osc. Widman. Ueber das Gamma-Dichlornaphtalin und seine Derivate. Upsala 1877. (Vom Verf.)  
Allgemeine Chemikerzeitung. No. 44, 45.  
Der Naturforscher. No. 42—45.  
Polytechnisches Notizblatt. No. 20, 31.

**Im Austausch:**

- Centralblatt für Agriculturchemie. Heft X (October),  
Chemisches Centralblatt. No. 43, 44, 45.  
Deutsche Industriezeitung. No. 43.  
Organ des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie. XV. Jahrg. October. Nebst Beilagen: „Der Marktbericht“ und „Der Rathgeber für Feld, Stall und Haus“.  
Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de St. Pétersbourg. T. XXIV, No. 1.  
Bulletin de la Société chimique de Paris. No. 8, 9.  
Chemical News. No. 935—937.  
Journal der Russischen chemischen Gesellschaft. No. 7.  
Journal of the Chemical Society. October.  
Le Moniteur scientifique. November.  
Revue scientifique. No. 18, 19.

**Durch Kauf:**

- Comptes rendus. T. LXXXIV, No. 18, 19.  
Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 226, Heft 8.

**Der Schriftführer:**

Eug. Sell.

**Der Vorsitzende:**

A. W. Hofmann.

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 12. November 1877.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, R. Biedermann, A. Franck, A. Geyger, G. Krämer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, Eug. Sell, F. Tiemann und H. Wichelhaus.

- 1) Das Protocoll der letzten Sitzung wird für genehmigt erklärt.
- 2) Die ordentliche General-Versammlung wird auf Freitag, den 21. December anberaumt; der Redacteur erklärt sich bereit, das nächste Heft der Berichte, in welchem die Aufforderung zu dieser Versammlung abgedruckt werden soll, am Freitag, den 23. November erscheinen zu lassen.
- 3) Der Schriftführer theilt mit, dass von 25 ordentlichen Mitgliedern rechtzeitig Vorschläge gemacht worden seien:
  - a. für das Jahr 1878 Herrn A. Kekulé zum Präsidenten, die Herren H. v. Fehling und E. Erlenmeyer zu Vice-Präsidenten und die Herren L. von Barth, R. Hasenclever, O. Hesse, P. W. Hofmann, W. Kuop, H. Landolt, A. Michaelis und Th. Zincke zu auswärtigen Vorstands-Mitgliedern zu erwählen;
  - b. die Herren H. Buff in Giessen, G. Kirchhoff in Berlin und G. Stenhouse in London zu Ehren-Mitgliedern der deutschen chemischen Gesellschaft zu erwählen.
- 4) Der Schriftführer berichtet, dass drei Mitglieder der zur Beurtheilung der Probe-Register eingesetzten Jury Gutachten über die Concurrrenz-Arbeiten bereits eingesandt haben und wird beauftragt, die beiden anderen Jury-Mitglieder im Namen des Vorstandes zu bitten, diese Angelegenheit nach Möglichkeit zu beschleunigen.
- 5) Herr Biedermann wird beauftragt, Vorschläge in Betreff eines geeigneten Abdruckes in den Berichten von Titeln der ausgelegten und von Auszügen der ertheilten deutschen Patente zu machen.
- 6) Der Vorsitzende theilt mit, dass das verstorbene Vorstands-Mitglied, Herr Oppenheim, durch eine letztwillige Verfügung die Gesellschaft zur Erbin seiner werthvollen Bibliothek eingesetzt habe.
- 7) Es wird beschlossen, eine Photographie Oppenheim's auf Kosten der Gesellschaft den Berichten beizugeben.

Der Schriftführer:	Der Vorsitzende:
Ferd. Tiemann.	A. W. Hofmann.

## Mittheilungen.

480. C. Böttiger: Ueber Acetylenharnstoff.  
(Eingegangen am 8. Novembr.; verl. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Die von Herrn H. Schiff in den Annalen der Chemie<sup>1)</sup> Bd. 189. 157 veröffentlichte Mittheilung über Acetylenharnstoff nöthigt mich zu folgender Bemerkung.

Schon vor längerer Zeit untersuchte ich das Verhalten des Glyoxals gegenüber Harnstoff. Diese Versuche habe ich nicht beendet, weil ich zunächst eine bei der Gelegenheit gemachte Beobachtung erledigen zu müssen glaubte.

Wird nämlich ein Volum einer concentrirten Lösung von Glyoxal mit zwei Volumen einer kalt gesättigten Lösung von Harnstoff in in 50 pCt. Blausäure vermischt und das Gemenge kurze Zeit ( $\frac{1}{2}$  Minute) auf 90—100° erwärmt, so erfolgt lebhaftere Reaction, welche durch sofortiges Abkühlen zu mässigen ist. Es entweicht Blausäure. Alsbald, jedenfalls nach kurzer Zeit, trübt sich die Flüssigkeit und scheidet grosse Mengen eines schneeweissen, harten Krystallpulvers (a) ab.

Die Flüssigkeit bleibt vollkommen farblos, wenn das angegebene Verfahren eingehalten wird. Jede Abänderung des letzteren hat Gelbfärbung der Flüssigkeit zur Folge.

Das Krystallpulver wurde abfiltrirt und mit kaltem Wasser abgewaschen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird der Körper in langen, farblosen und spröden Nadeln gewonnen. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, viel leichter im heissen. Die Substanz löst sich leicht in heissen Säurelösungen z. B. von Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure. Aus diesen Lösungen scheiden sich beim Erkalten Krystallisationen ab, welche ich noch nicht untersuchte.

Der Körper löst sich sehr allmählich in erwärmter Natronlauge, wobei andauernd Ammoniak entweicht. Die Lösung desselben in concentrirten Alkalien färbt sich beim Erhitzen roth. Als Zersetzungsprodukte habe ich nur Kohlensäure und Ammoniak nachgewiesen.

Die Substanz zersetzt sich in höherer Temperatur. Werden einige Krystalle auf einem Uhrglas erhitzt, so zersplittern dieselben in winzige, glänzende Bruchstücke, welche nach allen Richtungen hinspritzen. Der Körper decrepitiert. Alsdann färbt er sich graubraun, endlich braun und entwickelt ein flüssiges, beim Erkalten zu einer gelben Masse erstarrendes Sublimat, welches sich in warmem Wasser

<sup>1)</sup> Das betreffende Heft erhielt ich gestern Abend.

leicht auflöst. Diese Lösung besitzt sehr schwach saure Eigenschaften. Wird das Erhitzen in einer einseitig geschlossenen Schenkelföhre vorgenommen, so lassen sich die beschriebenen Erscheinungen besonders gut beobachten. ausserdem aber die mächtige Entwicklung von Ammoniak und unverkennbar der Geruch nach Blausäure wahrnehmen.

Aus der Mutterlauge des im Vorstehenden beschriebenen Körpers lässt sich eine andere Substanz (b) gewinnen, deren heisse wässrige Lösung intensiv gelb gefärbt ist, und welche in glänzenden Blättchen krystallisirt. Dieser Körper löst sich auch schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem. Von heissem Wasser wird er nur sehr allmählich gelöst. Heisse verdünnte Säuren lösen den Körper leicht auf. Aus den erkaltenden Lösungen krystallisiren Nadeln.

Der Körper löst sich mit gelber Farbe in Natronlauge. Die Lösung erfolgt rasch, unter Angabe von Ammoniak und Bildung von Kohlensäure. Die Lösung des Körpers in concentrirten Alkalien färbt sich beim Erhitzen roth.

Der Körper entwickelt beim Erhitzen Blausäure und Ammoniak. Die Zersetzung geht ruhig von Statten.

Die Analysen der beiden Körper ergaben die Werthe:

Substanz (a).

I.	0.1987 Gr. Subst.	lieferten	0.2409 Gr. CO <sub>2</sub>	=	33.06 pCt. C
	-	-	0.0863 - H <sub>2</sub> O	=	4.82 - H
II.	0.2391 -	-	0.2883 - CO <sub>2</sub>	=	32.88 - C
	-	-	0.1030 - H <sub>2</sub> O	=	4.79 - H
III.	0.1539 -	-	0.05824 - N	=	37.85 - N
			50.5 CC. N bei 751 Mm. B. und 14° C. Temp.		

Substanz (b).

IV.	0.1874 Gr. Subst.	lieferten	0.2273 Gr. CO <sub>2</sub>	=	33.08 pCt. C
	-	-	0.0807 - H <sub>2</sub> O	=	4.78 - H
V.	0.1456 -	-	0.055289 - N	=	37.98 - N
			47.5 CC N bei 754 Mm. B. und 14° C. Temp.		

Die Werthe entsprechen der Formel C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, welche verlangt.

	Berechnet.	Gefunden.				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	33.80 pCt.	33.06	32.88	—	33.08	—
H	4.83 -	4.82	4.79	—	4.78	—
N	39.44 -	—	—	37.85	—	37.98 -

Die geringen Differenzen, welche vorstehende Zusammenstellung der Werthe aufzeigen, beruhen wahrscheinlich darauf, dass den nur im Exsiccator getrockneten Substanzen kleine Mengen Feuchtigkeit innig anhafteten. Aus der Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen lässt sich schliessen, dass die beiden beschriebenen Körper gleiche empirische Zusammensetzung haben. Die Constitution der Verbindungen



ist indessen kaum erwiesen, deren Eigenschaften ausserdem noch nicht gebührend erforscht.

In Folge der Lectüre von Schiff's Abhandlung habe ich heute Substanz (a) mit allen oben angeführten Eigenschaften in der Weise dargestellt, dass ich Salzsäure an Stelle der Blausäure verwendete.

Darmstadt, Labor. d. Polytechn., 1. November 1877.

**481. M. Jaffe: Ueber das Verhalten der Benzoëssäure im Organismus der Vögel.**

(Eingegangen am 10. November; verlesen in d. Sitzung v. Hrn. F. Tiemann.)

Bereits vor längerer Zeit hat Shepard <sup>1)</sup> im Laboratorium von G. Meissner zu Göttingen die wichtige Thatsache constatirt, dass Benzoëssäure im Organismus der Vögel nicht in Hippursäure umgewandelt wird. Shepard hat auch gefunden, dass an Stelle der Hippursäure andere Umwandlungsprodukte auftreten, deren Untersuchung aber nicht zu Ende geführt werden konnte und deshalb zu keinem entscheidenden Resultate geführt hat. Er giebt an, zwei neue Körper isolirt zu haben, von denen dem einen die Formel  $C_{14}H_{14}O_2$  (Shepard bedient sich der alten Atomgewichte), dem anderen die allerdings nur aus einer einzigen Analyse abstrahirte Formel  $C_{14}H_9NO_2$  zukommen sollte.

Eine erneute Untersuchung des Verhaltens der Benzoëssäure schien mir von Wichtigkeit zu sein, weil man auf diesem Wege vielleicht hoffen durfte, zu einer Kenntniss der Vorstufen der Harnsäure im Organismus der Vögel zu gelangen; denn es war wohl möglich, dass die Benzoëssäure hier statt mit Glycocoll mit anderen, stickstoffhaltigen Produkten in Verbindung tritt, welche vielleicht zur Harnsäure in ähnlicher Beziehung stehen, wie die Amidosäuren Glycocoll, Leucin u. s. w. zum Harnstoff der Säugethiere.

In der That gelang es mir nachzuweisen, dass als Hauptumwandlungsprodukt eine stickstoffhaltige, von der Hippursäure durchaus verschiedene Säure auftritt, welche aber ebenso wie diese als eine gepaarte Benzoëssäure betrachtet werden muss. Die Angabe Shepard's, dass keine Hippursäure gebildet wird, kann ich vollkommen bestätigen. Die neue Substanz, für welche ich den Namen Ornithursäure vorschlagen möchte, ist offenbar dieselbe, der Shepard die Formel  $C_{14}H_{19}NO_2$  gegeben, deren Eigenschaften und Zusammensetzung aber von ihm, weil er sie nur in sehr unreinem Zustande unter Händen gehabt, gänzlich verkannt worden sind. <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Heule u. Pfeuffer's Zeitschr. f. ration. Medicin 3. Reihe, Bd. 31, S. 216.

<sup>2)</sup> Ausser dem im Folgenden zu beschreibenden Produkte findet sich in den Hühnerexcrementen mindestens noch ein anderes Benzoësäurederivat, dessen Unter-

Die Darstellung der Ornithursäure geschieht in folgender Weise: Die frischen Excremente der mit Benzoesäure gefütterten Hühner werden mit Weingeist ausgekocht, das Filtrat abgedampft, nochmals mit heissem, absoluten Alkohol aufgenommen und wieder verdunstet. Der gewöhnlich stark sauer reagirende Rückstand wird nunmehr mit etwas Wasser versetzt und im Kolben mehrmals mit grossen Portionen Aether geschüttelt. Hierdurch werden Fette, fette Säuren, die überschüssige freie Benzoesäure, welche in den Excrementen niemals fehlt, aber auch ein Theil der Ornithursäure in Lösung gebracht, da letztere, so lange sie unrein, in Aether nicht ganz unlöslich ist. Nach dem Abgiessen des Aethers wird der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und abermals mit grossen Mengen Aether geschüttelt, welche neue Portionen des Umwandlungsproduktes aufnehmen. Die ätherischen Lösungen werden nunmehr etwas eingeeengt und in verschlossenen Gefässen bei kühler Temperatur einige Tage stehen gelassen. Allmählig scheidet sich dann der grösste Theil der gelösten Ornithursäure in farblosen oder schwach gefärbten, blättrig krystallinischen Massen aus, welche durch Waschen mit etwas Aether gereinigt werden. Durch die Extraction mit Aether, wenn sie auch noch so oft wiederholt wird, erhält man indess immer nur einen sehr kleinen Theil des neuen Körpers in Lösung.

Der bei weitem grössere Antheil scheidet sich in dem mit Aether erschöpften Extract der Excremente als schwarzbraune, schmierige, pflasterartige Masse aus, welche gewöhnlich nach einigen Tagen in den krystallinischen Zustand übergeht. Aus ihr durch Umkrystallisiren oder durch die gewöhnlichen Entfärbungsmittel ein reines Präparat zu erhalten, ist vollkommen unmöglich; dagegen führt das folgende Reinigungsverfahren in den meisten Fällen zum Ziel: Die schwarze Masse wird, sobald sie krystallinisch geworden, abfiltrirt und mit Wasser gewaschen, alsdann in heissem Wasser und Ammoniak gelöst und die Lösung einige Zeit mit Kalkmilch gekocht; das immer noch stark gefärbte Filtrat wird nunmehr mit kleinen Portionen Kali hypermanganicum versetzt, bis es nahezu entfärbt ist. Wenn man dann das Filtrat mit HCl übersättigt, so scheidet sich die Ornithursäure zunächst in Form einer milchigen Trübung aus, welche sich alsbald zu einer zähen, elastischen, harzähnlichen Masse verdichtet, die im Laufe von 24 Stunden zu einem krystallinischen Pulver zerfällt. Die so erhaltene Substanz wird mit der aus den Aetherlösungen gewonnenen vereinigt und so oft aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt des Produktes constant geworden ist.

Eigenschaften. Die reine Ornithursäure krystallisirt in sehr kleinen, farblosen Nadeln ohne Krystallwasser. Sie ist in Wasser,

suchung aber noch nicht beendigt ist. Ein stickstoffreier Körper von der Shepard'schen Formel  $C_{14}H_{14}O_2$  ist mir bisher nicht begegnet.

selbst in heissem, ausserordentlich schwer löslich, in Aether so gut wie unlöslich; leichter löslich in Essigäther, am leichtesten in heissem Alkohol, aus welchem sie sich beim Erkalten zu einem grossen Theile wieder ausscheidet. Der Schmelzpunkt liegt bei  $182^{\circ}$  (uncorr.)

Stärker erhitzt, zersetzt sie sich unter Auftreten eines bittermandelähnlichen Geruchs und eines Sublimats, welches sich in wolligen, dem Leucin ähnlichen Massen verdichtet. Die Substanz hat die Eigenschaften einer schwachen Säure, ihre Lösung röthet Lackmos; mit den Alkalien und alkalischen Erden bildet sie lösliche, neutrale Salze, aus welchen sie durch Säuren, aber auch durch manche (sauer reagirende) Salze, wie z. B. Kupfer- und Cadmiumsulfat, unverändert niedergeschlagen wird. Mit den Oxyden der schweren Metalle geht sie unlösliche Verbindungen ein, die ich aber ebenso wenig wie irgend ein anderes Salz der Ornithursäure bisher krystallisirt erhalten konnte. Charakteristisch ist die Art und Weise, wie die Säure, so lange sie noch nicht völlig rein ist, aus ihren Verbindungen sich ausscheidet: zuerst entsteht, wie oben schon bemerkt, eine milchige Trübung, welche sich alsbald zu einer pflasterartigen Masse verdichtet und erst allmählich in den krystallinischen Zustand übergeht. Ist die Substanz aber rein, so scheidet sie sich sofort krystallinisch aus.

Zusammensetzung. Zahlreiche unter sich gut übereinstimmende Analysen der bei  $110-120^{\circ}$  getrockneten Substanz führten zu der Formel  $C_{19}H_{20}N_2O_4$ .

	Berechnet.	Gefunden.				
$C_{19}$	67.05	67.37	67.35	66.82	67.19	67.32
$H_{20}$	5.88	6.2	6.0	5.96	6.19	6.1
$N_2$	8.23	8.3		8.47	8.56	9.1
$O_4$	18.8					

Wenn man die Ornithursäure einige Stunden am aufsteigenden Kühler mit starker Salzsäure kocht, so wird sie alsbald gelöst und beim Erkalten scheidet sich reine Benzoësäure aus (Schmelzpunkt  $120^{\circ}$ ) und zwar in einer Menge, welche, wie wiederholte quantitative Bestimmungen ergaben, ziemlich genau 2 Mol. Benzoësäure auf 1 Mol.  $C_{19}H_{20}N_2O_4$  entspricht.

2.468 Gr. Ornithursäure gaben 1.604 Gr. Benzoësäure = 64.8 pCt.  
verlangt = 71.77 -

In der salzsauren Lösung ist eine neue organische Base enthalten, deren Isolirung nach bekannten Methoden versucht wurde. Die durch wiederholtes Abdampfen von der überflüssigen  $ClH$  befreite Lösung wurde mit frisch gefälltem  $Ag_2O$  geschüttelt, das Filtrat durch  $H_2S$  entsilbert und vorsichtig eingedampft. Der syrupöse Rückstand, mit Alkohol und Aether behandelt, wurde allmählich fest und krystallinisch. Allein die so dargestellte Base erwies sich stets als etwas schwefelhaltig (von der Behandlung mit  $H_2S$  herrührend); in anderer Weise

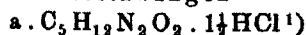
isolirt, erhielt ich sie zwar schwefelfrei, aber gleichwohl nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande. Es konnte daher über ihre Eigenschaften bis jetzt nur Folgendes ermittelt werden.

Die Base hat einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch und etwas ätzenden Geschmack; ihre Lösung reagirt stark alkalisch; in Wasser ist sie sehr zerfliesslich und auch in Alkohol leicht löslich, schwerer löslich in Aether. An der Luft färbt sie sich allmählich roth. Die Base löst  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{CuO}$  mit Leichtigkeit, ohne mit ihnen krystallisirbare Verbindungen einzugehen.

Dagegen bildet sie sowohl mit Mineralsäuren, wie mit organischen Säuren gut krystallisirende Verbindungen, von denen ich mehrere genauer untersucht und deren Analyse es mir zweifellos machen, dass der Base die Formel  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$  zukommt.

Es stellte sich hierbei heraus, dass sie mit  $\text{ClH}$  (wahrscheinlich auch mit anderen einbasischen Säuren) 2 Reihen von Salzen bildet, und zwar solche mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Säure (wenn ich diese Bezeichnung als einfachsten Ausdruck der Zusammensetzung gebrauchen darf) und solche mit 1 Mol. Säure. Analoge Verbindungen scheinen auch mit zweibasischen Säuren zu entstehen; ein oxalsaures Salz, von entsprechender Zusammensetzung, habe ich dargestellt und analysirt.

1) Die salzsauren Verbindungen



Dieses Salz erhält man, wenn man die Ornithursäure mit  $\text{ClH}$  kocht, die salzsaure Lösung nach Entfernung der Benzoësäure unter wiederholtem Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$  abdampft, bis der Geruch nach  $\text{ClH}$  verschwunden und den syrupösen Rückstand mit kaltem absoluten Alkohol versetzt. Die Masse wird allmählich krystallinisch, abfiltrirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und getrocknet. Aus dem alkoholischen Filtrat erhält man durch Fällung mit Aether einen weiteren Antheil des Salzes in Form kleiner Nadeln, die sehr hygroskopisch sind. Die Verbindung reagirt sauer. Die Analyse ergab Zahlen, welche im  $\text{Cl}$ -,  $\text{C}$ - und  $\text{H}$ -Gehalt genau mit obiger Formel übereinstimmen und nur im  $\text{N}$ -Gehalt etwas zu niedrig ausfielen, was, wie ich glaube, von der Verflüchtigung einer  $\text{N}$ -Verbindung bei der Verbrennung herrührt.

	Verlangt.	Gefunden.		
C	32.12	32.5	32.78	—
H	7.2	7.76	7.77	—
N	14.99	14.02	13.8	—
Cl	28.5	28.38	27.83	27.83.

b.  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{HCl}$  reagirt neutral. Aus dem Vorigen erhalten, wenn man eine nicht zu verdünnte wässrige Lösung desselben vorsichtig mit  $\text{NH}_3$  neutralisirt, mit dem dreifachen Vol. Alkohol und

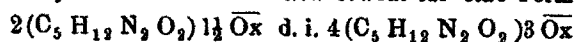
<sup>1)</sup> Vielleicht handelt es sich um ein Salz von der Formel:  
 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{HCl} + \text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$ .

etwas Aether versetzt. Es scheidet sich in farblosen, glänzenden Blättchen aus, die unter dem Mikroskop dem Cholestearin nicht unähnlich sind. Die analytischen Werthe stimmen mit obiger Formel genau überein.

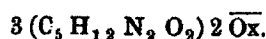
	Verlangt.	Gefunden.	
C	35.6	35.58	—
H	7.7	8.3	—
N	16.6	16.19	—
Cl	21.0	20.68	20.44.

2) Das oxalsaure Salz erhält man in folgender Weise. Das Hydrochlorat wird mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  geschüttelt, aus dem Filtrat das Silber durch Oxalsäure ausgefällt, die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit zur Entfernung geringer Mengen noch gelösten Silbers mit  $\text{H}_2\text{S}$  behandelt, auf ein kleines Volumen abgedampft und mit Alkohol und Aether gefällt. Das Salz scheidet sich in farblosen, dem vorigen ähnlichen kleinen Nadeln und Blättchen aus.

Die analytischen Zahlen stimmen sowohl für eine Formel



als auch für eine Formel



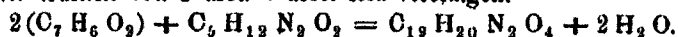
Der ersteren möchte ich den Vorzug geben, weil sie dem Chlorid  $\alpha$  ganz analog ist.

$2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)1\frac{1}{2}\overline{\text{Ox}}$ verlangt		$3(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)2\overline{\text{Ox}}$ verlangt		Gefunden.	
C	39.09	C	39.58	C	39.32
H	6.76	H	6.9	H	7.48
N	14.03	N	14.58	N	13.93.

So weit bin ich bisher in der Untersuchung der Base und ihrer Verbindungen gediehen. Ein Platin-Doppelsalz habe ich auf keine Weise darstellen können. Ueber ihre Constitution werden vielleicht weitere Untersuchungen, die ich mir vorbehalte, Aufschluss geben; vor der Hand scheint mir nach dem ganzen Verhalten der neuen Base die Vermuthung berechtigt, dass sie in die Reihe der Amidosäuren gehört. Da sie, wie die Constitution der Ornithursäure zeigt, 2 Mol. Benzoesäure unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Austritt aufzunehmen vermag, so würde weiter folgen, dass sie 2  $\text{NH}_2$ -Gruppen enthält, wofür auch die stark alkalische Reaction und der Umstand zu sprechen scheint, dass sie mit einbasischen Säuren Salze bildet, welche mehr als 1 Mol. Säure enthalten. Die Base wäre dann als Diamidovaleriansäure ( $\text{C}_5\text{H}_8[\text{NH}_2]_2\text{O}_2$ ) zu bezeichnen.

Diamidoderivate aus der Reihe der fetten Säuren sind meines Wissens bisher noch niemals dargestellt worden; unsere Substanz würde daher, falls die ausgesprochene Vermuthung sich bestätigen sollte, das erste Beispiel dieser Gruppe von Körpern sein.

Was die Ornithursäure betrifft, so geht aus obigen Mittheilungen hervor, dass sie eine der Hippursäure analoge Zusammensetzung hat; sie entsteht, indem 2 Mol. Benzoëssäure mit 1 Mol. der Base  $C_3H_{13}N_2O_2$  unter Austritt von 2 Mol. Wasser sich vereinigen.



Königsberg i. P., Laborat. f. medicin. Chemie.

#### 482. Hans Meyer u. M. Jaffe: Ueber die Entstehung der Harnsäure im Organismus der Vögel.

(Eingegangen am 10. November; verl. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Eine Mittheilung von Cech in No. 14 dieser Berichte S. 1463 veranlasst uns, an dieser Stelle ein kurzes Referat über unsere das obige Thema betreffenden Untersuchungen zu veröffentlichen, obgleich dieselben noch nicht zum Abschluss gelangt sind. Eine ausführlichere Darstellung der bisher gewonnenen Resultate hat der eine von uns in seiner unlängst erschienenen Inauguraldissertation gegeben.<sup>1)</sup>

v. Knieriem hat vor Kurzem in sehr exacter Weise den Nachweis geliefert<sup>2)</sup>, dass die als Vorstufen des Harnstoffs im Säugethierkörper bekannten Amidosäuren Glycocoll, Leucin, Asparaginsäure u. s. w., wenn sie dem Organismus von Vögeln einverleibt werden, daselbst eine ihrem N-Gehalt genau entsprechende Vermehrung der Harnsäure veranlassen und somit als Vorstufen der Harnsäure zu betrachten sind. Diese Annahme setzt natürlich voraus, dass die genannten Amidosäuren im Körper der Vögel wirklich als Produkte des Eiweisszerfalles entstehen, eine Voraussetzung, für die es freilich nach unserer Meinung an thatsächlichen Beweisen noch fehlt. Bereits vor dem Erscheinen der Knieriem'schen Arbeit hatten wir Versuche in ähnlicher Richtung begonnen, dieselben aber, da der Gegenstand durch Knieriem erledigt schien, nicht fortgesetzt. Wir hatten z. B. gefunden, dass nach Fütterung mit Leucin kein Harnstoff in den Hühnerexcrementen auftritt. — Die von dem genannten Forscher ermittelten Thatsachen mussten nothwendig als Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen über die Entstehung der Harnsäure im Vogelkörper dienen und schienen geeignet, auf die complicirten chemischen Vorgänge, welche hier mit der Bildung der Harnsäure abschliessen und in ihrem Endresultat eine so merkwürdige Differenz gegenüber dem Verhalten des Säugethierorganismus darbieten, einiges Licht zu werfen.

<sup>1)</sup> Hans Meyer: Beiträge zur Kenntnis des Stoffwechsels im Organismus der Hühner. Inaug.-Dissertat. Königsberg 1877.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Biologie. Bd. 18.

Der Gedanke war naheliegend, dass möglicherweise auch in den Organen der Vögel aus den Amidosäuren zunächst Harnstoff entsteht, der dann seinerseits als Material für die Bildung der Harnsäure in Verwendung käme. Wenn auch diese Vermuthung in schneidendem Gegensatze stand zu den Anschauungen, welche über das gegenseitige Verhältnisse von Harnstoff und Harnsäure im Thierkörper bisher geltend waren, so schien sie uns doch einer experimentellen Prüfung werth zu sein und so haben wir denn, zum Theil auch auf Grund anderer Ueberlegungen, Fütterungsversuche mit Harnstoff an Hühnern angestellt, um den Einfluss desselben auf die Harnsäureausscheidung kennen zu lernen.

Das Resultat des ersten Versuches an einem (wie in den folgenden Versuchen) mit Fleisch gefütterten Huhne zeigt die folgende Tabelle.

Datum	Futter	eingeführter Harnstoff	gefunden, Harnsäure in 24 St.	Harnstoff in 24 St.
11. Mai	50 Gr. Fleisch und 20 Cc. Wasser	—	4.729	} 0.1794
12. -		—	5.392	
13. -		—	5.206	
14. -		1.0	5.823	} 0.0938
15. -		1.0	5.976	
16. -		—	5.733	} 0.1196
17. -		—	4.889	
18. -		—	4.803	
19. -		—	5.024	—

Es ergab sich zunächst, dass von den eingeführten 2.0 Harnstoff so gut wie nichts in den Excrementen wiedererscheint, dass also der Harnstoff im Organismus der Hühner umgewandelt wird, eine Thatsache, welche gleichzeitig und unabhängig von uns durch Hr. Cech in Salkowsky's Laboratorium (a. a. O.) gefunden worden ist. Durch einen besonderen Versuch haben wir uns überzeugt, dass das Fehlen des Harnstoffs nicht etwa von Mängeln der quantitativen Bestimmungsmethode herrührte (wir bedienten uns ebenso wie Knieriem der von Bunge modificirten Bunsen'schen Methode). Für 0.4576 Harnstoff, welche den 24stündigen Excrementen eines Huhnes zugesetzt und damit auf das innigste vermischt worden waren, konnten durch die Analyse 0.4599 gefunden werden. Die obige Tabelle zeigt ferner an den 3 auf die erste Harnstofffütterung folgenden Tagen eine beträchtliche Zunahme der Harnsäure und zwar wurden an diesen Tagen zusammen 17.532 Gr. Ur oder pro Tag im Mittel 5.844 entleert, während das Durchschnittsquantum derselben an den 3 vorhergehenden Tagen 5.109, an den 3 folgenden 4.905, das Mittel aller Normaltage somit 5.005 Gr. betrug. Es kommt also auf die Harn-

stofftage ein Plus von  $3 \times 0.837 = 2.511$  Gr. Ur. Da 2.0 Harnstoff den N zur Bildung von 2.8 Gr. Harnsäure liefern konnten, die gefundene Menge also der berechneten sehr nahe kommt, so scheinen die numerischen Verhältnisse des Experimentes in der That sehr dafür zu sprechen, dass der eingeführte Harnstoff in Harnsäure umgewandelt worden ist. Jedoch liessen die gefundenen Thatsachen zunächst noch eine andere Deutung zu. v. Knieriem hat (a. a. O.) dargethan, dass die Ammoniaksalze, obgleich sie bei Vögeln nicht direct zur Harnsäurebildung verwendet werden, gleichwohl eine bedeutende Vermehrung der Harnsäureausscheidung dadurch bewirken, dass sie den Umsatz der N-haltigen Körperbestandtheile in hohem Grade steigern. Es war nun sehr wohl möglich, dass der Harnstoff im Hühnerorganismus — vielleicht durch irgend eine Fermentwirkung in kohlen-saures Ammoniak übergeführt würde und dass dieses Salz eine Zunahme der Harnsäureproduction als Ausdruck einer allgemeinen Steigerung des Stoffwechsels bewirkt. Um diese Möglichkeit zu prüfen, wurden in einem zweiten Versuche neben Bestimmungen der Harnsäure und des Harnstoffs auch quantitative Bestimmungen der  $\text{NH}_3$ -Ausscheidung vor und nach der Fütterung mit Harnstoff ausgeführt. Das Resultat war folgendes.

Datum	Futter	eingeführter Harnstoff	$\bar{U}$ in 24 St.	+ $\bar{U}$	$\text{NH}_3$ in 24 St.
29. Juni	20 Gr. Fleisch und 30 Cc. Wasser	—	2.948	—	0.1282
30. -		—	3.571	—	0.1682
1. Juli		—	3.274	—	0.1177
2. -		—	3.651	—	0.1844
3. -		—	3.533	—	0.1157
4. -		—	3.201	—	0.1688
5. -		1.0	4.409	} 0.1274	0.2952
6. -		—	3.613		0.2191
7. -		—	3.197	} 0.1854	0.1620
8. -	—	2.979	0.1409		

Wie in dem vorigen Versuche findet sich auch hier an dem der Harnstofffütterung folgenden Tage eine erhebliche Zunahme der Harnsäure, die an dem nächsten Tage bereits wieder zur Norm zurückgekehrt ist. Das Ammoniak ist an dem ersten Tage beträchtlich, an dem folgenden noch deutlich vermehrt. Der Harnstoffgehalt der Excremente an diesen beiden Tagen betrug zusammen 0.1274, an den folgenden beiden Normaltagen zusammen 0.1854; vor der Fütterung wurde der Harnstoff leider nicht bestimmt, doch dürfen wir nach unseren Erfahrungen bei früheren Versuchen annehmen, dass seine Menge nicht viel geringer war als an den auf die Fütterung folgenden Tagen, so dass auch hier von dem eingeführten Harnstoff so gut wie nichts in den Entleerungen wieder erschien. Im Mittel betrug in den



6 Normaltagen vom 29. Juni bis 4. Juli die 24stündige Harnsäuremenge 3.363, die des  $\text{NH}_3$  0.1472, an den auf die Harnstofffütterung folgenden Normaltagen (6.—8. Juli) Harnsäure im Mittel 3.263, Ammoniak (7. u. 8. Juli) = 0.1514. Das Mittel aller Normaltage beträgt somit für die Harnsäure 3.313, für das  $\text{NH}_3$  = 0.1492.

Unter dem Einfluss des Harnstoffs finden wir eine Mehrausscheidung von Harnsäure =  $4.409 - 3.313 = 1.096$ , von  $\text{NH}_3$  =  $0.2952 + 0.2190 - 2 \times 0.1492 = 0.2158$ .

$$\begin{array}{r} 1.096 \text{ Harnsäure entsprechen} = 0.78 \text{ } \overset{+}{\text{Ur}} \\ 0.2158 \text{ NH}_3 \quad \quad \quad = 0.38 \text{ } \overset{+}{\text{Ur}} \\ \hline 1.16 \text{ } \overset{+}{\text{Ur}} \end{array}$$

Für 1 Gr. eingeführten Harnstoff erhalten wir somit 1.16 Gr. in Form von  $\text{NH}_3$  und von Harnsäure wieder, eine Differenz, welche in Anbetracht der unvermeidlichen und nicht unbedeutenden täglichen Schwankungen der analytischen Werthe wohl noch innerhalb der Fehlergrenzen liegen dürfte.

Jedenfalls sprechen die Zahlen auch dieses Experimentes sehr zu Gunsten der Annahme, dass der Harnstoff, soweit er nicht als Ammoniaksalz ausgeschieden wird — was, wie wir sahen, nur zu etwa einem Drittel geschieht — im Organismus der Hühner direct in Harnsäure übergeht.

Gleichwohl dürfen wir eine solche Annahme, bei der Wichtigkeit der Sache nur mit grosser Reserve aussprechen und wir müssen es ausdrücklich betonen, dass sie noch keineswegs gegen alle Einwände gesichert ist. Wenn auch die geringe Ammoniakmenge, die aus dem Harnstoff entstanden ist schwerlich eine erhebliche Steigerung des Eiweissumsatzes bewirkt haben wird, so wäre es ja immerhin denkbar, dass dem Harnstoff selbst ein solcher den Stoffwechsel anregender Einfluss zukäme und dass als Folge hiervon die Harnsäure in vermehrter Menge ausgeschieden würde. — Wir behalten uns deswegen vor, die Versuche, welche leider wegen der Erkrankung des einen von uns unterbrochen werden mussten, unter besonderer Berücksichtigung der eben ausgesprochenen Möglichkeit fortzusetzen und gedenken künftighin mit den Bestimmungen der Harnsäure, des Harnstoffs und des Ammoniaks auch Bestimmungen der täglichen Schwefelausscheidung durch die Excremente zu verbinden. Hierdurch hoffen wir, einen weiteren Anhalt zu gewinnen für die Entscheidung der Frage, ob eine allgemeine Steigerung des Eiweissumsatzes oder eine directe Synthese aus Harnstoff die Ursache der Harnsäurevermehrung ist.

Königsberg i. Pr., Laborat. f. medicin. Chemie.

**483. R. Nietzki: Zur Darstellung der Chinone und Hydrochinone.**  
(Eingegangen am 12. Novbr.; vorlesen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Obwohl das Chinon fast nie mehr aus Chinasaure dargestellt wird, bietet die Beschaffung grösserer Mengen doch immer noch erhebliche Schwierigkeiten, und in den Preislisten der chemischen Fabriken ist ein Preis für dasselbe verzeichnet, der dem des metallischen Goldes ziemlich nahe kommt.

Das von mir bei Darstellung des Toluchinons eingeschlagene Verfahren <sup>1)</sup> lässt sich nun auch mit Vortheil für die Darstellung des Chinons anwenden; in letzter Zeit habe ich jedoch eine Methode gefunden, welche, namentlich wenn es sich um Darstellung von Hydrochinon handelt, die Vorige überflüssig macht.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung des Anilinschwarz fand ich, dass dieser Körper beim Erhitzen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure reichliche Mengen von Chinon giebt.

Suspendirt man das Anilinschwarz in verdünnter Schwefelsäure und fügt nach und nach Kaliumbichromatlösung hinzu, so verschwindet der schwarze Körper nach einiger Zeit vollständig, während gleichzeitig ein starker Chinongeruch auftritt. Durch Destillation mit Wasserdämpfen wurde nun eine erhebliche Menge Chinon erhalten, da diese jedoch nicht der Menge des völlig verschwundenen Anilinschwarz entsprach, schien es mir von Interesse, zu erfahren, was aus diesem geworden sei und ich schüttelte deshalb den Inhalt des Destillirgefässes mit Aether aus.

Beim Verdunsten liess derselbe nun reichliche Mengen eines farblosen krystallinischen Körpers zurück, welcher leicht als Hydrochinon erkannt wurde. Das Hydrochinon ist also hier das erste Oxydationsprodukt der schwarzen Base.

Da sich nun das Anilinschwarz völlig glatt bei Einwirkung fast aller sauren Oxydationsmittel auf Anilinsalze bildet, so war es hier nicht nöthig, zuerst diesen Körper darzustellen, man konnte direct Anilinsulfat mit der nöthigen Vorsicht oxydiren.

Das Auftreten von Chinon bei der Oxydation des Anilins ist übrigens schon vor langer Zeit von Hrn. A. W. Hofmann beobachtet worden. Die Bildung von Hydrochinon scheint hier bis jetzt übersehen zu sein.

Man hat es nun ganz in seiner Gewalt, je nach der Quantität des hinzugefügten Oxydationsmittels, Hydrochinon oder Chinon zu erzeugen; die Ausbeute ist im letzteren Falle jedoch stets viel geringer. Aus Anilin konnten 16—18 pCt. Hydrochinon, an Chinon jedoch im Maximum 8—9 pCt. erhalten werden. Ueberhaupt scheint der Uebergang in Chinon kein völlig glatter zu sein.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 883.

Zur Darstellung von Hydrochinon operirt man in folgender Weise: 1 Th. Anilin wird in 8 Th. mit dem doppelten Volum Wasser verdünnter Schwefelsäure gelöst und zu der erkalteten Flüssigkeit  $2\frac{1}{2}$  Th. Kaliumbichromat in Form der kalt gesättigten Lösung allmählig hinzugefügt. Zu starke Erhitzung ist durch Abkühlen zu mässigen. Zu Anfang geseht das Gemisch zu einem dicken, grünen Brei von Anilinschwarz. Nach und nach löst sich jedoch alles zu einer schmutzig braunen Flüssigkeit. Man leitet jetzt einen Ueberschuss von schwefeliger Säure ein, filtrirt und schüttelt mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des letzteren erhielt man das Hydrochinon in Gestalt einer schwachbräunlichen Krystallmasse. 30 Gr. Anilin gaben 5.3 Gr., 50 Gr. Anilin 8.2 Gr. rohes Hydrochinon.

Mit derselben Leichtigkeit lässt sich aus Orthotoluidin das Hydrotoluchinon erhalten. Für die Darstellung der Chinone vermehrt man das Oxydationsmittel und zwar thut man am besten dasselbe in kleinen Quantitäten unter jedesmaligem Abdestilliren des gebildeten Chinons hinzuzufügen. Bei der leichten Bildung des Toluchinons muss es wunderbar erscheinen, dass dieser Körper so lange übersehen wurde. Der Grund liegt wohl hauptsächlich in der grossen Aehnlichkeit, welche dasselbe mit dem Chinon zeigt. Abgesehen von seinem viel niedrigeren Schmelzpunkt lässt sich das Toluchinon jedoch sofort durch seine Krystallform vom Chinon unterscheiden. Das Toluchinon bildet scharf zugespitzte rhombische Blättchen, das Chinon hingegen lange, sehr dünne Nadeln.

Das Hydrotoluchinon zeichnet sich von dem Hydrochinon durch viel grössere Löslichkeit in Wasser aus und lässt sich aus diesem Grunde daraus nur schwierig krystallisiren.

Ein vorzügliches Krystallisationsmittel für Hydrochinon und Hydrotoluchinon ist rohes Toluol, welches namentlich letzteres in der Hitze sehr leicht unter Zurücklassung der Schmierer löst und beim Erkalten fast vollständig auskrystallisiren lässt.

Der Bildung von Hydrotoluchinon aus Orthotoluidin geht die eines wahrscheinlich dem Anilinschwarz homologen Körpers voraus.

Ich gedenke der Gesellschaft über diese interessanten Körper bei einer anderen Gelegenheit Mittheilung zu machen, hier mag es genügen, dass dieselben aus der ursprünglichen Base durch Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen entstehen. In welcher Weise bei der weiteren Oxydation der Stickstoff austritt, ist mir noch nicht recht klar. Die bei der Oxydation auftretende Gasentwicklung ist zu gering, um ein Entweichen desselben in Gasform annehmen zu können.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

484. S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp: Ueber die Oxydation einiger stickstoffhaltigen Verbindungen vermittelt Kaliumpermanganat.

(Eingegangen am 12. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Schon vor ungefähr zehn Jahren haben Wanklyn und Chapman<sup>1)</sup> Beobachtungen veröffentlicht, aus denen hervorgeht, dass bei der Oxydation von stickstoffhaltigen organischen Verbindungen vermittelt übermangansauren Kalis in alkalischer Lösung ein bestimmter Theil des N als  $\text{NH}_3$  auftritt. Während nach diesen Beobachtungen z. B. Amylamin seinen ganzen N als  $\text{NH}_3$  abgibt, wird nur die Hälfte des in Chinin, Naphtylamin, Toluidin u. s. w. enthaltenen N als  $\text{NH}_3$  frei; Thein soll nur den vierten Theil seines N als  $\text{NH}_3$  entwickeln u. s. w. Wanklyn und Chapman versprochen später auf diesen Gegenstand zurückzukommen, es ist aber unseres Wissens seither nichts von ihnen publicirt, was einiges Licht auf diese interessanten Reactionen werfen könnte.

Wir beschlossen daher, diesen Gegenstand einem eingehenderen Studium zu unterwerfen, um so mehr, da vielleicht auf diesem Wege Einsicht in eine bislang trotz aller Bemühungen wenig bekannte Körpergruppe, nämlich die der Alkaloide erlangt werden konnte.

Wir theilen heute die ersten Ergebnisse unserer Versuche mit, die, wie es uns scheint, einiges Interesse verdienen.

Es zeigte sich bald, dass die Untersuchung der bei der Oxydation stickstoffhaltiger organischer Körper vermittelt  $\text{KMnO}_4$  in alkalischer Lösung entstehenden Produkte manche Schwierigkeiten bietet, was es uns wünschenswerth erscheinen liess, zuerst die Reaction an möglichst einfach zusammengesetzten Verbindungen zu studiren.

Wir wählten dazu das Anilin, über dessen Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  schon verschiedene Beobachtungen vorliegen. Nach älteren Angaben soll das übermangansaure Kali das Anilin zu Kohlensäure und Oxalsäure oxydiren<sup>2)</sup>; Glaser<sup>3)</sup> fand, dass ausserdem Azobenzol entsteht, während von Wallach und Claisen<sup>4)</sup> Versuche angestellt sind, aus denen hervorgeht, dass bei heftigerer Oxydation nur Kohlensäure und Oxalsäure gebildet werden.

Wie nach den Versuchen von Wanklyn und Chapman zu erwarten war, wird bei dieser Oxydation des Anilins auch Ammoniak gebildet. Um dasselbe zu bestimmen, haben wir bei unseren Versuchen das Wanklyn-Chapman'sche Verfahren einigermaßen modificirt, da nach ihrer Methode nur minimale Quantitäten (bis zu 20 Milligr.) in Arbeit genommen werden konnten.

<sup>1)</sup> Jahresber. f. Chem. 1868, 295.

<sup>2)</sup> Cloez u. Guignét Ann. Chem. u. Pharm. 108, 373.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. u. Pharm. 142, 364.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 1876, 1237.

Wir verfahren in der Weise, dass das Anilin in einen Kolben zu 10procentiger Kalilauge gegeben wurde, während gewöhnlich auf 4—5 Gr. Anilin 1 Liter Kalilauge genommen wurde. Der Kolben stand mit einem aufwärts gerichteten Kühler in Verbindung, der andererseits mit einer U-Röhre communicirte, welche ein abgemessenes Volum titrirter Salzsäure enthielt; der Kork des Kolbens hatte ausserdem noch eine Durchbohrung für einen Tropftrichter, durch welchen die Lösung von übermangansaurem Kali zugegeben wurde.

Die Oxydation wurde bei Wasserbadwärme ausgeführt und die Lösung von  $\text{KMnO}_4$  (welche wir gewöhnlich 4procentig anwenden) allmählig in Portionen von etwa 20 Cc. zugegeben; es wurde dann erst von Neuem zugesetzt, wenn die Flüssigkeit gänzlich entfärbt war.

Die Oxydation geht sehr rasch von Statten; bald jedoch tritt ein Zeitpunkt ein, wo die rothe Uebermangansäurelösung allerdings noch grün wird, diese dann aber nicht mehr, oder nur äusserst langsam entfärbt wird. Dazu waren 8—9 Gr.  $\text{KMnO}_4$  auf 1 Gr. Anilin nöthig. Dann wurde aufgehört und die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Manganoxiden abfiltrirt. Durch Destillation wurde ferner das  $\text{NH}_3$  aus dieser Flüssigkeit gewonnen, wobei, um Verluste zu vermeiden, die Vorlage einerseits luftdicht mit dem Kühler, andererseits mit der U-Röhre mit Salzsäure verbunden wurde, welche schon während der Oxydation angewandt war.

Nach beendeter Destillation wurde der Inhalt der Vorlage mit der Salzsäure vereinigt und volumetrisch die Menge  $\text{NH}_3$  bestimmt.

Wir fanden, dass fast genau die Hälfte des im Anilin enthaltenen N als  $\text{NH}_3$  auftritt. So wurde erhalten aus

I.	4.1 Gr. Anilin	0.3723 Gr. $\text{NH}_3$
II.	3.875 - -	0.3706 - -
III.	3.46 - -	0.2992 - -
IV.	4.517 <sup>b</sup> - -	0.3968 - -

so dass in

I.	49.7 pCt.
II.	52.3 -
III.	47.3 -
IV.	48.1 -

des im Anilin enthaltenen N als  $\text{NH}_3$  erhalten sind.

Dass die bei der Destillation übergehende Base reines  $\text{NH}_3$  ist, dem keine anderen Amine beigemischt sind, wurde durch eine Analyse des Platindoppelsalzes nachgewiesen.

Unter den von uns eingehaltenen Bedingungen bildet sich neben  $\text{NH}_3$  Azobenzol; dieses befindet sich (ausser Spuren, welche in die alkalische Lösung übergehen) bei den Manganoxiden. Wir haben versucht, die gebildete Menge wenigstens annähernd zu bestimmen,

und haben dabei die schon von Glaser angewandte Methode benutzt, nämlich Austreiben des Azobenzols aus den mit Wasser zu einem Brei angerührten Manganoxiden vermittelst überhitzten Wasserdampfes.

Man trennt nach beendeter Destillation das Azobenzol von dem mitüberdestillirten Wasser durch Filtriren und löst es noch einmal in Aether, um es von möglicherweise mit übergerissenen Theilchen Manganoxyd zu befreien. Durch vorsichtiges Verdampfen des Aethers erhält man dann das Azobenzol.

I. 14.15 Gr. Anilin gaben 4.00 Gr. Azobenzol vom Schmelzpunkt 66—70°.

II. 18.75 Gr. Anilin gaben 6.05 Gr. Azobenzol vom Schmelzpunkt 64—69°.

Es sind also in

I 28.9 pCt.

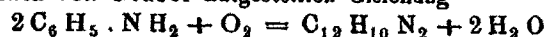
II 32.9 -

des im Anilin enthaltenen N als Azobenzol erhalten. Wie schon aus dem Schmelzpunkt zu ersehen, ist dieses Azobenzol fast rein; nur Spuren von Oel haften ihm an.

Nach diesen Versuchen scheint es, als ob  $\frac{1}{3}$  des im Anilin enthaltenen N als Azobenzol auftritt.

Ammoniak und Azobenzol sind nicht die einzigen Körper, welche unter diesen Umständen entstehen. In der Flüssigkeit, aus der das  $\text{NH}_3$  abdestillirt ist, lässt sich noch Oxalsäure nachweisen und ausserdem ein stickstoffhaltiger Körper, den wir aber bis jetzt in zu kleiner Menge erhielten, um seine Natur nachweisen zu können.  $\text{CO}_2$  scheint wenig oder gar nicht zu entstehen, dagegen treten Nitrate und Nitrite in nicht unerheblicher Menge auf. Wir werden die quantitativen Zahlen später mittheilen.

Es scheint uns noch verfrüht, aus diesen Versuchen Schlüsse zu ziehen; nur das kann man aus ihnen ableiten, dass die Oxydation des Anilins durch übermangansaures Kali in alkalischer Lösung nicht nach der einfachen von Glaser aufgestellten Gleichung



vor sich geht; vielmehr scheint erst ein intermediäres Oxydationsprodukt zu entstehen.

Auch beim Toluidin liegen ähnliche Verhältnisse vor; wir werden über das Resultat der noch nicht ganz beendeten Versuche seiner Zeit berichten.

Behandelt man Chinin in der angegebenen Weise mit  $\text{KMnO}_4$ , so erhält man Mengen  $\text{NH}_3$ , welche annähernd der Hälfte des im Chinin enthaltenen Stickstoffs entsprechen, ausserdem unter anderen Oxydationsprodukten eine stickstoffhaltige Säure, die noch nicht weiter untersucht ist. (Schon Cloez und Guignet haben bei der Oxydation

des Chinins eine Säure erhalten, welche sie aber nicht genauer untersuchten.)

Auf einen Punkt müssen wir noch aufmerksam machen. Cloez und Gaignet<sup>1)</sup> haben gefunden, dass  $\text{NH}_3$  durch  $\text{K Mn O}_4$  leicht oxydirt wird. Die von uns erhaltenen Resultate würden jeden Werth verlieren, wenn auch unter den Umständen, unter denen wir arbeiteten, eine solche Oxydation einträte. Freilich war dieses nach den Versuchen von Wanklyn und Chapman nicht wahrscheinlich, da sie in verdünnter Lösung arbeitend bei manchen Körpern den ganzen Stickstoffgehalt als  $\text{NH}_3$  erhielten. Um aber Gewissheit zu erhalten, haben wir Versuche angestellt, bei denen in der für das Anilin angegebenen Weise eine bekannte Menge  $\text{NH}_3$  zu einem Liter 10procentiger Kalilauge gegeben und während 10 bis 20 Stunden mit  $\text{K Mn O}_4$ -Lösung auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Durch Destillation wurde das Ammoniak zurückgewonnen und volumetrisch bestimmt. Etwas  $\text{NH}_3$  war verschwunden, die Menge war aber so gering, einige Zehntel Cc. normaler Ammoniakflüssigkeit, dass sie innerhalb der Fehlergrenzen liegt.

Auch das Verhalten des Azobenzols gegen  $\text{K Mn O}_4$  musste untersucht werden. Alexeyeff<sup>2)</sup> giebt an, dass Azobenzol durch eine siedende Lösung von übermangansaurem Kali nicht verändert wird. Wir brachten zu in 10procentiger Kalilauge suspendirtem Azobenzol etwas  $\text{K Mn O}_4$ -Lösung und erhitzen auf dem Wasserbade; allmählig ging dabei die rothe Farbe der Flüssigkeit in eine rein grüne über, ohne dass aber auch bei tagelangem Erhitzen eine Reduction des übermangansauren Kalis stattfand. Die Flüssigkeit wurde dann (nach Zusatz von einigen Tropfen Spiritus zur Reduction des übermangansauren Kalis) filtrirt und das zurückerhaltene Azobenzol mit Aether ausgezogen. Von den angewandten 1.95 Gr. wurden 1.85 Gr. zurückgehalten. — Ammoniak konnte in der Oxydationsflüssigkeit nicht nachgewiesen werden.

Zum Schluss möchten wir noch darauf hinweisen, dass aus den durch uns gefundenen Zahlen hervorgeht, wie fehlerhaft es ist, bei der Bestimmung der organischen Substanz in Trinkwassern, wie noch manchmal üblich, für jedes verbrauchte Gramm  $\text{K Mn O}_4$  5 Gr. organische Substanz in Rechnung zu bringen.

Rotterdam/A msterdam, November 1877.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 108, 373.

<sup>2)</sup> Jahresber. f. Chem. 1867, 503.

485. W. Meyeringh: Ueber einige maassanalytische Methoden zur Bestimmung des Hydroxylamins und einige neue Doppelsalze desselben.

(Eingegangen am 5. November; verl. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Quantitative Bestimmungen waren bis jetzt für das Hydroxylamin noch nicht bekannt, eine Stickstoffbestimmung kann hier nicht zum Ziel führen, da der Unterschied zwischen diesen bei einem Ammoniak- und einem Hydroxylamin-Salze zu klein ist.

Zuerst versuchte ich, ob die Oxydation mit  $KMnO_4$  nach bestimmten Verhältnissen vor sich ginge, was jedoch, wie sich bald herausstellte, nicht der Fall ist. Bei der Oxydation bemerkt man fortwährend Gasentwicklung. Die Gase, welche hierbei frei werden, bestehen grösstentheils aus Stickoxydul, vermischt mit ein wenig Stickstoff; für 25 Cc. salzsaures Hydroxylamin (3 Gr. pro Liter) wurden in verschiedenen Versuchen wechselnde Mengen Kaliumpermanganatlösung verbraucht. Hat die Einwirkung von  $KMnO_4$  in der Wärme statt ( $100^\circ C.$ ), so bildet sich viel Salpetersäure.

Bestimmung des Hydroxylamins durch Jodlösung.

Die Oxydation mit Jod kann zur quantitativen Bestimmung benutzt werden, indem man nur dafür sorgt, die bei der Einwirkung gebildete Jodwasserstoffsäure zu neutralisiren. Als ich die Reaction erst mit Jodlösung und Stärke allein versuchte, oder die Hydroxylaminlösung in ein Uebermass von Jodlösung tropfen liess und mit Hyposulfitlösung zurücktitrirte, bekam ich keine übereinstimmende Resultate. Ich beobachtete, dass etwas Hydroxylamin unzersetzt blieb und dieses der sich bildenden Jodwasserstoffsäure zuzuschreiben war. Kaliumcarbonat neutralisirte die Jodwasserstoffsäure nicht genügend, Natriumphosphat und besonders Magnesia dagegen waren sehr zweckmässig.

Ich versetzte die Hydroxylaminlösung mit einer genügenden Menge Magnesia oder Natriumphosphat und einem geringen Ueberschuss von Jodlösung und titrirte zurück mit Hyposulfitlösung.

Die salzsauren Hydroxylaminlösungen enthielten in meinen Versuchen per Liter a) 194.2, b) 53.4, c) 19.2 Mol. (1 Mol. = 68.4 Mgr.) Das abgewogene Hydroxylaminsalz wurde in 250 oder 500 Cc. Wasser gelöst.

Mit Natriumphosphat: 10 Cc. der Lösung a verbrauchten in 3 Versuchen 49.93—49.34—48.8 Cc. der Jodlösung A (77.25 At. im Liter), im Durchschnitt 49.356 Cc. 20 Cc. der Lösung a verbrauchten 106.65 Cc. Jodlösung; ein zweiter Versuch eben so viel.

Mit Magnesia: 10 Cc. der Lösung a verbrauchten 58.9 Cc. einer Jodlösung B (von 64.63 At. J im Liter), 20—117.45 Cc.



Lösung b.	10 Cc. verbr. in 4 Vers. 16.7-16.6-16.7-16.8 Cc. d. Jodlösung.
	B, im Mittel 16.7 Cc.
	20 Cc. im Mittel 33.4 Cc. Jodlösung B. (In zwei Versuchen.)
	25 - - - 41.35 - - - B.
Lösung c.	10 Cc. verbr. in 2 Versuchen 5 und 5.05 Cc. Jodlösung A
	(77.25 At. J im Liter).
	20 Cc. verbr. 10.05 Cc. derselben Jodlösung A.
	10 - - in 5 Versuchen 6.15-6.2-6.3-6.25 Cc., im Mittel
	also 6.2 Cc. der Jodlösung B.
	20 Cc. verbr. in 5 Versuchen 12.4-12.38-12.4-12.3 Cc., im
	Mittel also 10.34 Cc. der Jodlösung B.

Werden die Mengen Hydroxylamin und verbrauchtes Jod atomistisch berechnet, dann folgt aus diesen Versuchen, dass auf ein Molekül salzsaures Hydroxylamin zwei Atome Jod verbraucht werden.

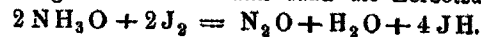
#### Versuche mit Natriumphosphat.

Menge der Flüssigkeit (Hydroxylamin-Lösung)	10 Cc.	20 Cc.
Gehalt der Hydroxylamin-Lösung per Liter	194.2 Mol.	194.2 Mol.
Verbrauchtes Jod auf 1. Mol. salzsaures Hydroxylamin	1.95—1.97 At.	2.12 At.

#### Versuche mit Magnesia.

Menge der Flüssigkeit NH <sub>3</sub> O.HCl-Lösung	10 Cc.	20 Cc.	10 Cc.	20 Cc.	25 Cc.	10 Cc.	20 Cc.
Gehalt dieser Lösung per Liter	194.2 Mol.		53.4 Mol.			19.2 Mol.	
Verbrauchtes Jod auf 1 Mol. NH <sub>3</sub> O.HCl.	1.96	1.95	2.02	2.02	2.00	2.01-2.08	2.01-2.08
	At.	At.	At.	At.	At.	At.	At.

Woraus sich ergibt, dass die Oxydation von 1 Mol. Hydroxylamin genau durch 2 At. Jod stattfindet, wenn die gebildete Jodwasserstoffsäure gleich durch Magnesia neutralisirt wird, und dass diese Methode zu einer genauen maassanalytischen Methode zu benutzen ist. Die Versuche stimmen unter einander sehr genügend, bei verschiedener Concentration der Flüssigkeit. Folgende Formel kann dann die Zersetzung darstellen



Die Richtigkeit dieser Formel habe ich durch einige endiometrische Analysen von dem bei der Oxydation frei werdenden Gase constatirt. Ich habe hierzu Hofmann's Eudiometer benutzt.

1) Angewandtes Vol. Gas	20.65 Cc.
Nach Zulassung von H	53.2 -
- der Explosion (corrigirt)	34.29 -
- Zulassung von O	43.84 -
- der Explosion	23.37 -

Also ist das verschwundene Gasvolum

Nach der ersten Explosion . . .	18.91 Cc.
- - zweiten - . . .	20.47 -
Verschwundener Sauerstoff . . .	6.82 -
Rückständiger Stickstoff . . .	20.65 -

Nach Bunsen berechnet sich das Stickstoff- und Sauerstoff-Volum nach folgenden Formeln:

$$n = \frac{S}{V} = 1 \quad \text{und} \quad z = \frac{C + S - V}{2V} = 0.457.$$

V = Anfangsvolum, S = rückständiges Sauerstoffvolum, C = bei der Verbrennung verschwundenes Gasvolum und z = Volumen Sauerstoff.

2) Angewandtes Gas . . . . .	31.1 Cc.
Nach Zulassung von H . . . . .	70.4 -
- dem Durchschlagen des elektrischen Funkens	41.89 -
- Zulassung von O . . . . .	54.06 -
- der Explosion . . . . .	36.82 -

Wir haben also:

Verschwundenes Gasvolum I . . . . .	28.51 Cc.
- - II . . . . .	17.24 -
Verschwundener Sauerstoff . . . . .	6.42 -
Rückständiger Stickstoff . . . . .	30.4 -

$$z = \frac{28.51 + 30.4 - 31.1}{2 \times 31.1} = 0.447.$$

$$n = \frac{30.4}{31.1} = 0.98.$$

Im Mittel enthält also 1 Vol. Gas

	Gefunden.	Berechnet.
O	0.45	0.5
N	0.99	1.0

Das Gas ist also Stickoxydul und die Oxydation von Hydroxylaminsalzen durch Jod wird veranschaulicht durch obenstehende Gleichung.

Bestimmung des Hydroxylamins durch Chamäleonlösung nach Oxydation mit Ferrisulfat.

Eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd oxydirt Hydroxylaminsalze in der Kälte unvollkommen. Bei dem Titiren des gebildeten schwefelsauren Eisenoxyduls mit einer bekannten Chamäleonlösung waren fortwährend wechselnde Mengen von dieser nöthig; nach Erwärmung der Mischung auf 80—90° aber ist alles Hydroxylamin zersetzt und jetzt sind die Resultate genau dieselben. Ich theile hier nur einige Werthe mit.

Die Stärke der Hydroxylaminlösung war 3.7092 Gr.  $\text{NH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{HCl} = 53.47$  Mol. im Liter; der Chamäleonlösung

1 Cc. = 0.717 Mgr. Sauerstoff.

10 Cc.  $\text{NH}_3 \cdot \text{O}$ -Lösung verbrauchten 11.8 Cc. Chamäleon  
= 8.46 Mgr. O, berechnet 8.53 Mgr.

10 Cc.  $\text{NH}_3 \cdot \text{O}$ -Lösung verbrauchten 11.9 Cc. Chamäleon  
= 8.53 Mgr. O, berechnet 8.53 Mgr.

Bei den folgenden Versuchen war die Stärke der Hydroxylaminlösung 40.5 Mol. im Liter.

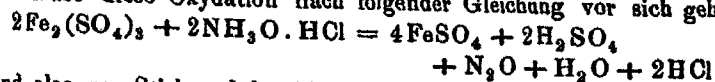
	Berechnet.	
10 Cc. $\text{NH}_3 \cdot \text{O}$ verbr. { 8.9 Cc. Cham. } { 8.8 - - - } { 8.9 - - - }	=	6.35 Mgr. O 6.40 Mgr. O.
20 - - - { 17.6 - - - } { 17.7 - - - } { 17.7 - - - }	=	12.66 - - 12.96 - -
25 - - - { 21.9 - - - } { 21.9 - - - }	=	15.70 - - 16.2 - -

Bei einer dritten Versuchsreihe enthielt die Hydroxylaminlösung nur 19.2 Mol. im Liter.

	Berechnet.	
10 Cc. $\text{NH}_3 \cdot \text{O}$ verbr. { 4.45 Cc. Cham. } { 4.45 - - - }	=	3.19 Mgr. O 3.24 Mgr. O.
20 - - - 8.65 - - -	=	6.2 - - 6.14 - -

Die Bestimmungsmethode des Hydroxylamins durch Oxydation mittelst Ferrisulfat und Titrierung mit Chamäleon ist also eine genaue. Auf 1 Mol. Hydroxylamin kommt 1 Atom Sauerstoff.

Dass diese Oxydation nach folgender Gleichung vor sich geht:



und also nur Stickoxydul gebildet wird, habe ich durch eudiometrische Analysen constatirt.

Angewandtes Gas . . . .	29 Cc.
Nach Zulassung von H . . .	70 -
Nach der Explosion (corrigirt)	41.5 -
Nach Zulassung von O " . .	50.3 -
Nach der Explosion " . . .	32.8 -
Verschwundenes Gasvol. nach der ersten Explosion (corr.)	28.5 -
Nach der zweiten . . . .	17.5 -
Verschwundener Sauerstoff . .	5.8 -
Rückständiger Stickstoff . .	29.93 -

$$z = \frac{C + S - V}{2V} = \frac{28.5 + 29.9 - 29}{58} = 0.505.$$

$$n = \frac{S}{V} = \frac{29.9}{29} = 1.02.$$

Eine zweite Analyse gab mir dieselben Zahlen.

$$z = \frac{30.56 + 31.17 - 30.9}{61.8} = 0.498.$$

$$n = \frac{31.17}{30.9} = 1.09.$$

#### Chromsäure und Hydroxylamin.

Die Chromsäure hat sich für die Analyse unbrauchbar erwiesen. Das salzsaure Hydroxylamin wird schon in der Kälte durch Kaliumbichromat oxydirt; das entweichende Gas hat jedoch eine wechselnde Zusammensetzung und enthält auch Stickoxyd. 23.4 Cc. des Gases, mit 39.8 Cc. Wasserstoff vermischt, explodirten durch den Funken nicht; wohl aber nach Hinzufügung einer starken Ferrosulfatlösung. Nach 24 Stunden waren 4.75 Cc. Gas gelöst und liess ich den Funken wieder durchschlagen; die Explosion fand jetzt statt; das Verhältniss des Stickstoff- zu dem Sauerstoff-Volum war 0.52:1.06; das rückständige Gas war also Stickoxydul.

Bei einem zweiten Versuch fand ich 2.33 Vol. NO auf 17.44 Vol. N<sub>2</sub>O und 6.23 Vol. N. Mit freier Chromsäure wurden ähnliche Resultate erhalten.

Bestimmung des Hydroxylamins durch die Fehling'sche Lösung.

Maumené stellt dafür die Formel



auf; in der Wärme sollten 7 CuO reducirt werden. Die Reaction ist aber eine ganz andere, weder in der Kälte, noch in der Wärme wird eine Spur NO gebildet, sondern nur N<sub>2</sub>O.

Es stellte sich erst heraus, dass für dieselbe Menge Kupferlösung immer dieselbe Hydroxylaminmenge nöthig war.

Die letzte wurde in die Kupferlösung getrüpfelt, welche fortwährend gekocht wurde, bis die blaue Farbe verschwunden war. Die Fehling'sche Lösung enthielt 139.59 Mol. CuO per Liter. Die Lösung von salzsaurem Hydroxylamin 66.39 Mol. per Liter.

Für 10 Cc. Fehl.-Lösung (in 2 Versuchen) verbr. 10.4 à 10.5 Cc.

NH<sub>3</sub>OHCl-Lösung.

Für 25 Cc. Fehl.-Lösung (in 2 Versuchen) verbr. 26 à 26.1 Cc.

NH<sub>3</sub>OHCl-Lösung.

Im Mittel für 1 Cc. Fehl.-Lösung 1.043 Cc. NH<sub>3</sub>OHCl-Lösung

= 0.06923 Mol.

Mit einer stärkeren Hydroxylaminlösung von 181.2 Mol. per Liter.  
Für 10 Cc. FehL.-Lösung (in 4 Versuchen) 3.7—3.85 Cc.

NH<sub>3</sub> OHCl-Lösung.

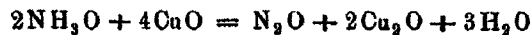
Für 25 Cc. FehL.-Lösung (in 3 Versuchen) 9.5—9.7 Cc.

NH<sub>3</sub> OHCl-Lösung.

Im Mittel für 1 Cc. Kupferlösung 0.381 Cc. NH<sub>3</sub> OHCl-Lösung  
= 0.06904 Mol.

Also für 0.13959 Mol. CuO wurden verbraucht in den fast genau übereinstimmenden Versuchen 0.06904 Mol H<sub>2</sub>NO.HCl. Das Verhältniss ist =  $\frac{13959}{6914} = 2.02$ .

1 Mol. Hydroxylamin wird also constant durch 2 Mol. CuO in alkalischer Lösung oxydirt. Dass die Oxydation des Hydroxylamins durch die alkalische Kupferlösung nach der folgenden Formel stattfindet:

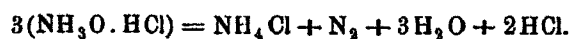


ergab sich aus zwei eudiometrischen Analysen, wobei das Verhältniss des Sauerstoffs und Stickstoffs gefunden wurde 0.99:0.445 und 0.99:0.442.

Die letzten Resultate machen es wahrscheinlich, dass bei sehr concentrirten Hydroxylamin-Lösungen, die ich für die letzten Versuche benutzt hatte, etwas Stickstoff nebenbei frei wird. Bei verdünnten Lösungen findet allerdings die Reaction ganz genau statt.

Herr Julius Donath hat in diesen Berichten (X, S. 766) eine Arbeit über denselben Gegenstand veröffentlicht und erhält dasselbe Resultat. Ich erinnere daran, dass meine Untersuchung im Nov. 1876 in der holländischen Sprache schon publicirt ist. — (Inaugural Dissertation, Leiden, J. C. van Doesburg.)

Schliesslich theile ich mit, dass ich salzsaures Hydroxylamin in geschlossenen und luftleeren Röhren auf 200° C. einige Zeit erhitzt, und das dabei entwickelte Gas im Eudiometer gesammelt habe; es war zusammengesetzt aus Salzsäure und Stickstoff. Weder N<sub>2</sub>O noch NO konnten darin aufgefunden werden, Chlorammonium blieb zurück. Die Reaction verlief also wahrscheinlich nach der Gleichung:



Auch habe ich versucht, das bei der Oxydation des Hydroxylamins entstehende N<sub>2</sub>O wieder zu NH<sub>3</sub>O zu reduciren.

Ich führte zu gleicher Zeit H<sub>2</sub>S und N<sub>2</sub>O in starke Jodwasserstoffsäure, damit das bei der Reduction frei werdende Jod das vielleicht gebildete NH<sub>3</sub>O nicht direct wieder oxydiren könne, es ist mir aber nicht gelungen, auf diese Weise eine Hydroxylaminreaction zu bekommen.

Das Hydroxylamin lässt sich also ganz genau maassanalytisch bestimmen:

1) Durch Versetzen mit einem Ueberschuss von Jodlösung in Jodkalium, bei Anwesenheit von Magnesia, und Zurücktitrieren mit Natriumhyposulfit (2 At. Jd = 1 Mol.  $\text{NH}_3\text{O}$ ).

2) Durch Versetzen mit einem Ueberschuss von Ferrisulfat, Erwärmung bis 80–90° C. und Zurücktitrierung mit Chamaeleon (1 At. Sauerstoff = 1 Mol. Hydroxylamin).

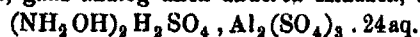
3) Durch die Fehling'sche Lösung (2 Mol.  $\text{CuO}$  = 1 Mol.  $\text{NH}_3\text{O}$ ).

Bei allen diesen Reactionen werden nur Wasser und  $\text{N}_2\text{O}$  gebildet. Kaliumpermanganat und Chromsäure sind zur Bestimmung nicht zu benutzen.

## II. Einige neue Doppelsalze des Hydroxylamins.

Mit Ferrosulfat, Zinksulfat, Magnesiumchlorid und Manganochlorid habe ich vergebens versucht, Doppelsalze zu bekommen. Die Lösungen der Salze wurden (wie bei den folgenden Salzen) in einem solchen Verhältnisse vermischt, dass vorausgesetzt wurde, die Zusammensetzung des zu erhaltenden Doppelsalzes hätte eine den correspondirenden Ammoniakdoppelsalzen analoge Zusammensetzung.

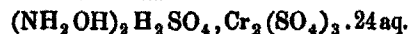
Eine sehr gut krystallisirende Doppelverbindung bekommt man auf dieser Weise leicht von  $(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Die Krystalle gehören dem regulären Krystallsystem an und sind meistens gut ausgebildete Octaëder und eine Combination vom Würfel mit dem Octaëder. Die Zusammensetzung ist, wie aus folgender Analyse erhellt, ganz analog allen anderen Alaunen, nämlich:



Das Hydroxylamin wurde mit Fehling'scher Lösung bestimmt.

	Substanz.	Gefunden.	Berechnet.	Differenz.
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.1817	0.0199	0.0199	0.
$\text{SO}_3$	1.3523	0.4605	0.461	0.0005
$\text{NH}_2\text{OH}$	0.6866	0.0487	0.0482	0.0005
$\text{H}_2\text{O}$	1.131	0.5191	0.5203	0.0013

Diesem Salze ganz analog wurde die Verbindung von Chromisulfat mit Hydroxylaminsulfat gemacht; nach einigen Tagen setzten sich aus der vermischten concentrirten Lösung Krystalle, zu dem regulären System (Octaëder) gehörend, ab. Die Zusammensetzung ist ganz analog dem Ammoniakchromalaun.



Die kleine Menge Substanz erlaubte mir nicht eine vollkommene Analyse zu machen, nur  $\text{SO}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  wurden bestimmt. Die Lösung zeigte sehr starke Hydroxylaminreaction.

0.1969 Gr. gab mir 0.0473 Gr.  $\text{SO}_3$ , berechnet nach obenstehender Formel hätte ich finden müssen 0.0475 Gr. Aus einer gleichen Menge erhielt ich 0.022 Gr.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , während nach der Berechnung 0.02272 Gr. anwesend sein sollen.

Auch Eisenhydroxylaminalaun wird in schön ausgebildeten Octaedern erhalten durch Vermischung starker Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxyd und schwefelsaurem Hydroxylamin, doch muss die Mischung in der Kälte während einiger Zeit unter die Glocke einer Luftpumpe gestellt werden. Berechnet man nach der Formel  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{aq.}$  die Menge  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SO}_3$  aus 0.1509 resp. 0.1466 Gr., so erhält man 0.0242 Gr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und aus 0.1464 Gr. Substanz 0.047 Gr.  $\text{SO}_3$ ; ich habe gefunden 0.0239 Gr.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 0.0468 Gr.  $\text{SO}_3$ . Die Lösung zeigte starke Hydroxylaminreaction; die obenstehende Formel ist also richtig.

Die Doppelverbindung von schwefelsaurem Magnesium und schwefelsaurem Hydroxylamin wurde auf ganz analoge Weise dargestellt.

Nach kurzer Zeit bildeten sich lange Nadeln von der Zusammensetzung



Das Hydroxylamin wurde mit Chamaeleonlösung bestimmt.

	Substanz.	Gefunden.	Berechnet.	Differenz.
$\text{NH}_2\text{OH}$	0.12774	0.0203	0.0213	0.001
MgO	0.25548	0.0129	0.013	0.0001
$\text{H}_2\text{O}$	1.131	0.3099	0.3116	0.0017

Diese Resultate stimmen also genau mit der gegebenen Formel.

Mit Platinchlorid ist es mir nicht gelungen, eine Doppelverbindung von constanter Zusammensetzung zu bekommen, weil ihre Löslichkeit ungefähr dieselbe ist als die vom Platinchlorid; ich fand also stets einen zu hohen Plattingehalt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren habe ich zuletzt ein Salz bekommen, das 44.4 pCt. Platin enthielt; die ersten Krystalle, welche ich erhielt, liessen 46.2 pCt. Platin zurück. Die Formel  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  verlangt 41.32 pCt. Mit einer grösseren Quantität wird es wahrscheinlich gelingen, durch wiederholtes Umkrystallisiren das reine Salz zu gewinnen.

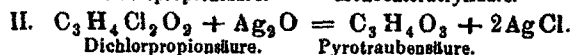
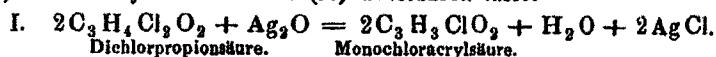
Leiden, Universitäts-Laboratorium.

486. H. Beckurts und R. Otto: Zur Kenntniss der  $\alpha$ -Monochloracrylsäure aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure.

(Aus dem Laboratorium des Polytechnikum [Carolo-Wilhelminum] zu Braunschweig.)

(Eingegangen am 12. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Wir haben der Gesellschaft bereits berichtet<sup>1)</sup>, dass die dem flüssigen bei 103°—107° siedenden Dichlorpropionitril entsprechende Säure mit der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure identisch ist, deren Aethyläther Klimenko<sup>2)</sup> aus dem durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf Pyrotraubensäure entstehenden Chlorid dargestellt hat und dass sie sich durch Einwirkung von  $\text{Ag}_2\text{O}$  oder  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  je nach den Versuchsbedingungen in eine Säure von der Zusammensetzung einer Monochloracrylsäure (I) oder in Pyrotraubensäure (II) überführen lässt:



Nachdem wir nunmehr die Monochloracrylsäure genauer untersucht haben, verfehlen wir nicht, über dieselbe Folgendes mitzutheilen.

Darstellung der  $\alpha$ -Monochloracrylsäure.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur und in trockenem Zustande zersetzt sich, wie bereits erwähnt<sup>3)</sup>, das  $\text{Ag}$ -Salz der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure langsam unter Abspaltung von  $\text{AgCl}$  in Monochloracrylsäure, unter Wasser und bei Siedhitze vollzieht sich die Umwandlung in wenigen Minuten. So leicht es demnach ist, zu einer wässerigen Lösung der Monochloracrylsäure zu gelangen, — man hat nur nöthig in eine wässrige Lösung der Dichlorpropionsäure auf 1 Mol. derselben  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{Ag}_2\text{O}$  oder  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  einzutragen, zu erwärmen und wenn die Flüssigkeit kein  $\text{AgCl}$  mehr abscheidet, von diesem abzufiltriren — so grosse Schwierigkeiten stellen sich wegen der Flüchtigkeit und Zersetzbarkeit der Monochloracrylsäure der Isolirung derselben entgegen. Nach vielen, zur Auffindung eines zweckmässigen Verfahrens angestellten Versuchen, sind wir bei der folgenden, eine relativ gute Ausbeute gebenden Methode stehen geblieben.

In die mit wenig Wasser verdünnte Dichlorpropionsäure (1 Mol.), welche sich in einer tubulirten, mit Rückflusskühler verbundenen Retorte befindet, wird nach und nach  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  ( $\frac{1}{2}$  Mol.) eingetragen und dafür gesorgt, dass ein möglichst gleichmässiger Brei entsteht. Unter stürmischer Entwicklung von  $\text{CO}_2$  und beträchtlicher Tempe-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1876; X, 264.<sup>2)</sup> Diese Berichte III, 465; V, 477.<sup>3)</sup> A. a. O.

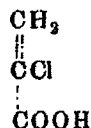


raturerhöhung bildet sich das Silbersalz der Dichlorpropionsäure und wird sofort weiter in AgCl und Monochloracrylsäure zerlegt<sup>1)</sup>. Nachdem man, um vollständige Zersetzung herbeizuführen, noch einige Zeit am Rückflusskühler auf 100° erwärmt hat, wird die Masse im Oelbade der Destillation unterworfen. Was bis 110° übergeht, ist fast nur Wasser, zwischen 110° und 150° folgt eine sehr verdünnte wässrige Lösung von Chloracrylsäure und von 150—200° unter theilweiser Zersetzung (Abspaltung von Salzsäure) die rohe Säure. Wird diese durch wasserfreien Kupfervitriol entwässert und dann mit eingesenktem Thermometer von Neuem rectificirt, so geht der grösste Theil derselben bei 176—181° über; dieser repräsentirt die reine Monochloracrylsäure. Die Formel C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>ClO<sub>2</sub>

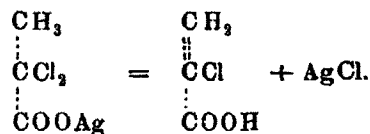
	verlangt	gefunden
Cl	33.3 pCt.	33.4 pCt.

**Eigenschaften.** Farblose ölige Flüssigkeit, von schwachem eigenthümlichen Geruch, in Wasser, Weingeist und auch in Aether in jedem Verhältnisse löslich, aus wässriger Lösung durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure nicht abscheidbar. (Unterschied von  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure.) Sie verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und in namhaften Mengen mit den Wasserdämpfen. Für sich destillirt zersetzt sie sich partiell unter Abspaltung von Salzsäure.

**Constitution.** Nach ihrer Entstehung aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure kann die Monochloracrylsäure nur die durch die Formel:



ausgedrückte Constitution haben:



Wir bezeichnen sie wegen ihrer Analogie mit der  $\alpha$ -Monochlorpropionsäure als  $\alpha$ -Monochloracrylsäure. Sie entspricht der von Philipp und Tollens<sup>2)</sup> aus  $\alpha$ -Dibrompropionsäure erhaltenen Bromacrylsäure und ist isomer mit der von Werigo und Werner<sup>3)</sup> aus Glycerinsäure, von Pinner<sup>4)</sup> aus Trichlormilchsäureäther und von

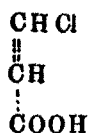
<sup>1)</sup> Wird umgekehrt die Säure zu dem Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gegeben, so entsteht leicht etwas Pyrotraubensäure.

<sup>2)</sup> Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 171, S. 333.

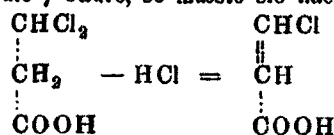
<sup>3)</sup> Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 170, S. 170.

<sup>4)</sup> Diese Berichte VIII, 963.

Wallach und Hunäus <sup>1)</sup> aus Chloralid dargestellten Säure, die nach ihrer Constitution:



als Monochloracrylsäure bezeichnet werden kann <sup>2)</sup>. Die Nichtidentität unserer Chloracrylsäure mit der von den zuletzt genannten Forschern dargestellten liefert einen indirecten Beweis dafür, dass die von uns aus Dichlorpropionitril erhaltene Dichlorpropionsäure die der Formel:  $\text{CH}_3\text{---CCl}_2\text{---COOH}$  entsprechende Constitution besitzt, d. h.  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure ist. Da die von Henry <sup>3)</sup> durch Oxydation des Allyldichlorhydrin, von Werigo, Okulitsch, Werner und Melikoff <sup>4)</sup> aus Glycerinsäure dargestellte Dichlorpropionsäure unzweifelhaft die  $\beta$ -Säure:  $\text{CH}_2\text{Cl---CHCl---COOH}$  ist, unsere Säure aber wegen der Verschiedenheit ihrer Eigenschaften mit diesen nicht identisch sein kann, so bleibt nur die Wahl zwischen den Formeln:  $\text{CH}_3\text{---CCl}_2\text{---COOH}$  ( $\alpha$ -Säure) und  $\text{CHCl}_2\text{---CH}_2\text{---COOH}$  ( $\gamma$ -Säure). Wäre sie die  $\gamma$ -Säure, so müsste sie nach Gleichung:



eine mit der von Werigo und Werner u. A. m. aus  $\beta$ -Dichlorpropionsäure dargestellten  $\beta$ -Chloracrylsäure identische Säure geben. Da dieses nicht der Fall ist, so kann sie nur die Constitution besitzen, die wir ihr auf Grund der Identität mit der von Klimenko <sup>5)</sup> aus Pyrotraubensäure erhaltenen Säure vindicirt haben <sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 567.

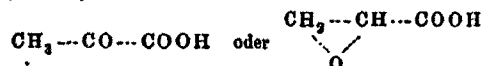
<sup>2)</sup> Es ist zu bemerken, dass, während Werigo und Werner, sowie Wallach und Hunäus die Säure als eine krystallisierende, bei 65° resp. 84—85° schmelzende Verbindung beschreiben, Pinner angeht, dass dieselbe eine Flüssigkeit sei.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VII, 409.

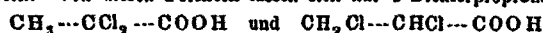
<sup>4)</sup> Annal. d. Chem. und Pharm., Bd. 167, S. 49; Bd. 170, S. 168 und diese Berichte X, 1499.

<sup>5)</sup> Diese Berichte III, 465; V, 477.

<sup>6)</sup> Nach den schönen Untersuchungen von Böttinger (Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 188, S. 298) muss die Brenztraubensäure nach einer der beiden Formeln:



constituirt sein. Von diesen Formeln lassen sich nur 2 Dichlorpropionsäuren:



ableiten. Da die letztere Formel unzweifelhaft der aus Allyldichlorhydrin und Glycerinsäure entstehenden Säure ( $\beta$ -Dichlorpropionsäure) zukommt, so bleibt für die

Die Salze der  $\alpha$ -Monochloracrylsäure wurden durch Neutralisation der wässrigen, bei Einwirkung von  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  auf Dichlorpropionsäure entstehenden Lösung mittelst der betreffenden Base oder deren Carbonat und Eindunsten bei gewöhnlicher Temperatur, in der Regel im Vacuo, dargestellt. Dampft man bei erhöhter Temperatur ein, so zersetzen sie sich mehr oder weniger leicht unter Abspaltung von Chlormetallen und Bildung syrupförmiger Körper.

**Kaliumsalz:**  $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{COOKa} + \text{H}_2\text{O}$ . In Wasser sehr leicht lösliche Tafeln und Prismen, die bei  $100^\circ$  ihr Krystallwasser verlieren, dabei undurchsichtig werden und sich schon wenig über  $100^\circ$  unter Bräunung und Entweichen stechend riechender Dämpfe zersetzen.

	Gefunden.	Berechnet.
$\text{H}_2\text{O}$	11.0 pCt.	11.1 pCt.
Ka	23.6 -	24.0 -

**Natriumsalz:**  $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$ . Lange flache in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, die an der Luft verwitern.

	Gefunden.	Berechnet.
Na	17.9 pCt.	17.9 pCt.

**Calciumsalz:**  $(\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{COO})_2\text{Ca} + 7\text{H}_2\text{O}$  resp.  $2\text{H}_2\text{O}$ . Bleibt beim Verdunsten seiner Lösung in verdünntem Weingeist unter der Luftpumpe als Gallerte zurück, in welcher sich mittelst des Mikroskops einzelne Krystalle erkennen lassen. Getrocknet bildet es ein weisses Pulver. Das so dargestellte Salz enthält  $7\text{H}_2\text{O}$ .

	Gefunden.	Berechnet.
$\text{H}_2\text{O}$	33.8 pCt.	33.4 pCt.
Ca	10.6 -	10.6 -

Im verschlossenen Gefäss aufbewahrt, wurde dieses Salz allmählig feucht und zerfloss schliesslich. Aus der zerflossenen Masse fällte absoluter Alkohol ein weisses krystallinisches Pulver, welches der Zusammensetzung:  $(\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{COO})_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$  entsprach.

	Gefunden.	Berechnet.
$\text{H}_2\text{O}$	12.4 pCt.	12.5 pCt.
Ca	15.7 -	15.9 -

**Bariumsalz:**  $(\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{COO})_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Bleibt beim Verdunsten der wässrigen Lösung als Gallerte zurück, die durch absoluten Alkohol in ein weisses, unter dem Mikroscope krystallinisch erscheinendes Pulver umgewandelt wird.

	Gefunden.	Berechnet.
$\text{H}_2\text{O}$	13.2 pCt.	13.4 pCt.
Ba	34.4 -	34.1 -

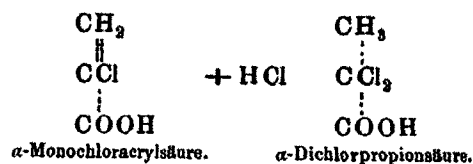
Säure aus Brenztraubensäure nur die andere Formel übrig. Umgekehrt spricht die Bildung einer Dichlorpropionsäure von der Structur:  $\text{CH}_2=\text{CCl}_2-\text{COOH}$  (bewiesen durch die Ueberführung in eine Monochloracrylsäure von der Structur:  $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{COOH}$ ) sehr zu Gunsten der Formel:  $\text{CH}_2=\text{CO}-\text{COOH}$  für die Pyratraubensäure.

Silbersalz:  $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{COO Ag}$ . In Wasser reichlich lösliche kleine weisse Blättchen, die sich äusserst leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von  $\text{AgCl}$  zersetzen. Der Silbergehalt (nach Abzug des als  $\text{AgCl}$  vorhandenen  $\text{Ag}$ ) stimmte zu der Formel des chloracrylsäuren Salzes.

	Gefunden.	Berechnet.
Ag	49.1 pCt.	50.6 pCt. <sup>1)</sup>

#### Ueberführung der $\alpha$ -Monochloracrylsäure in $\alpha$ -Dichlorpropionsäure.

Wird reine, bei  $175-181^\circ$  siedende  $\alpha$ -Monochloracrylsäure mit conc. Salzsäure in geschlossenen Röhren bei  $120-150^\circ$  3-4 Stunden erhitzt, so geht sie in  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure über. Der Siedepunkt der so gebildeten Dichlorpropionsäure, die durch Zusatz von Schwefelsäure aus der salzsauren Flüssigkeit abgeschieden wurde, lag bei  $186-190^\circ$ . Ebenso wird schon unter gewöhnlichem Druck, durch Einleiten von  $\text{HCl}$  in die erwärmte wässrige Lösung der Chloracrylsäure,  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure gebildet. Das aus dieser Säure dargestellte Calciumsalz besass die Zusammensetzung und die Eigenschaften des früher von uns beschriebenen  $\alpha$ -dichlorpropionsäuren Calcium:  $(\text{CH}_2=\text{CCl}_2-\text{COO})_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Die Bildung der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure unter den angegebenen Bedingungen veranschaulicht die Gleichung:



Dieses Verhalten der  $\alpha$ -Monochloracrylsäure ist bemerkenswerth, weil die  $\alpha$ -Monobromacrylsäure, wie Philippi u. Tollens (l. c.) angegeben haben, nicht in die ihr entsprechende  $\alpha$ -Dibrompropionsäure, sondern in die isomere  $\beta$ -Dibrompropionsäure übergeführt wird.

Wird durch die alkoholische Lösung der Monochloracrylsäure  $\text{HCl}$  geleitet, so entsteht leicht und glatt der bei  $160^\circ$  siedende Aethyläther der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure. Durch Schütteln mit wässrigem Ammoniak resultirte aus diesem bei  $117^\circ$  schmelzendes  $\alpha$ -Dichlorpropionamid <sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> 0.686 Gr. Salz enthielten 0.1255  $\text{AgCl}$ .

<sup>2)</sup> Wegen der Schwierigkeit, mit welcher die Darstellung des reinen (von  $\text{AgCl}$  freien) Silbersalzes der Monochloracrylsäure verbunden ist, haben wir vorläufig von der Darstellung eines Aethers der Säure Abstand genommen. Wir werden demnächst die Darstellung eines solchen mittelst des leicht rein zu erhaltenden Na-Salzes versuchen.

Verhalten der  $\alpha$ -Monochloracrylsäure gegen Wasserstoff  
in statu nascendi.

Wegen der widerstreitenden Angaben, die Philippi u. Tollens<sup>1)</sup> einerseits und Linnemann<sup>2)</sup> andererseits in Betreff des Verhaltens der Acrylsäure gegen nascirenden Wasserstoff gemacht haben, schien uns eine Prüfung unserer Säure in derselben Richtung nicht ohne Werth zu sein. Die betreffenden Versuche, über die wir an einem anderen Orte ausführlich berichten werden, haben ergeben, dass die  $\alpha$ -Monochloracrylsäure in saurer Lösung durch nascirenden Wasserstoff schon bei mittlerer Temperatur in Propionsäure übergeführt wird.

Die weitere Untersuchung der  $\alpha$ -Monochloracrylsäure behalten wir uns vor.

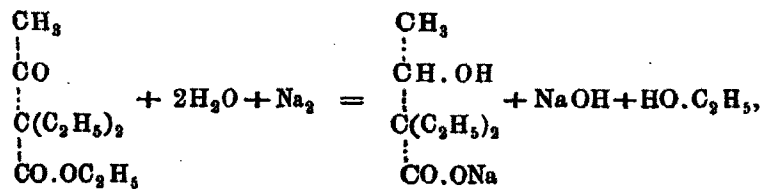
487. Heinr. Schnapp: Ueber Diäthylbetaoxybuttersäure.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium zu Würzburg.)

(Eingegangen am 13. November.)

Wie Wislicenus früher nachgewiesen hat, nimmt Acetessigester bei Behandlung der wässrigen Lösung mit Natriumamalgam unter Verseifung nascirenden Wasserstoff auf und geht in das Salz der  $\beta$ -Oxybuttersäure über, welche durch Erhitzen in Wasser und  $\alpha$ -Crotonsäure zerfällt. Ganz analog verhalten sich die Monalkylacetessigester; sie liefern  $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -Oxybuttersäuren, welche sich bei höherer Temperatur in Wasser und Alkylcrotonsäuren zersetzen (diese Berichte VIII, 1036 und 1037). Prof. Wislicenus betraute mich mit Prüfung der interessanten Frage, wie sich die  $\alpha$ -Dialkyl- $\beta$ -Oxybuttersäuren bei höherer Temperatur verhalten möchten.

Diäthylacetessigester geht bei Behandlung der wässrig-alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam leicht in das in schönen Blättchen kristallisierende Natriumsalz der  $\alpha$ -Diäthyl- $\beta$ -Oxybuttersäure,  $C_8H_{15}NaO_3 + 6H_2O$ , über

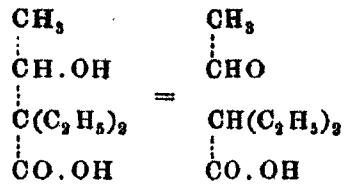


aus welchem sich die schwerlöslichen Salze  $C_8H_{15}AgO_3$  und  $C_8H_{14}CuO_3$

<sup>1)</sup> Ueber  $\alpha$ -Dibrompropionsäure. *Annal. d. Chem. und Pharm.*, Bd. 171, S. 313.

<sup>2)</sup> Beiträge zur Feststellung der Lagerungsformel der Allylverbindungen und der Acrylsäure. *Diese Berichte* VII, 854.

(basisches Kupfersalz) durch Fällung der Lösungen mit den entsprechenden Metallsalzen gewinnen liessen. Die aus den Salzen abgeschiedene freie  $\alpha$ -Diäthyl- $\beta$ -Oxybuttersäure ist eine in Wasser schwerlösliche, dickliche Flüssigkeit, welche, wie die Milchsäure, leicht in Esteranhydride übergeht. Beim Erhitzen spaltet sie sich fast glatt in Aethylaldehyd und Diäthyllessigsäure



Letztere siedet zwischen  $195^\circ$  und  $197^\circ$  und hat das spezifische Gewicht 0,945. Ihr Silbersalz krystallisirt aus heissem Wasser in asbestähnlichen Nadeln von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{AgO}_2$ . Das Bariumsalz,  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ba}$  ist krystallinisch, aber zerfliesst leicht an feuchter Luft. Der Aethylester,  $\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O}_2$  siedet bei  $151^\circ$ .

#### 488. Aug. Rücker: Zur Geschichte der Methylcrotonsäure.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium Würzburg.)

(Eingegangen am 13. November.)

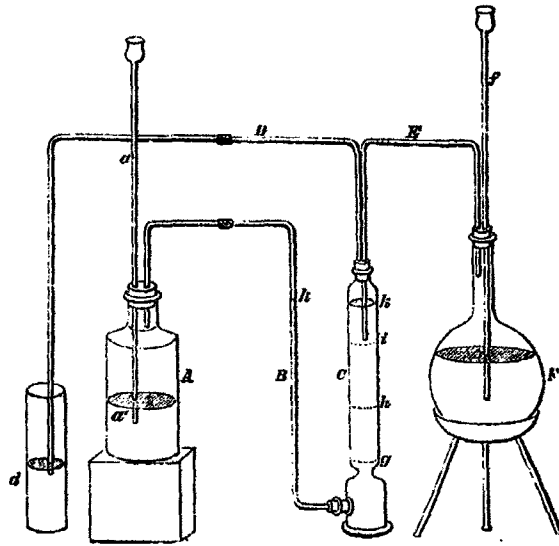
Während Acetessigester nach Geuther bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Eingiessen des Produktes in Wasser zwei isomere Säuren der Formel  $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClO}_2$ , die Chlorcrotonsäure und Chlorisocrotonsäure, liefert, so geht Methylacetessigester nur in eine einzige, mit Wasserdämpfen flüchtige, gechlorte Methylcrotonsäure  $\text{C}_5\text{H}_7\text{ClO}_2$  über. Dieselbe schmilzt bei  $69.5^\circ$  und verflüchtigt sich bei wenig höherer Temperatur in heftig reizenden Dämpfen. Ihr Bariumsalz  $(\text{C}_5\text{H}_6\text{ClO}_2)_2\text{Ba}$  krystallisirt nur schwer und zerfliesst leicht an feuchter Luft, ebenso das Natriumsalz  $\text{C}_5\text{H}_6\text{ClO}_2\text{Na}$ , während das wenig lichtempfindliche Silbersalz  $\text{C}_5\text{H}_6\text{ClO}_2\text{Ag}$  sehr schwer löslich ist. Der Aethylester  $\text{C}_5\text{H}_6\text{ClO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  siedet zwischen  $173^\circ$  und  $175^\circ$ . Durch mehrmonatliche Einwirkung von Natriumamalgam wird die wässrige Lösung des Natriumsalzes nicht verändert.

$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Oxybuttersäure, nach Rohrbeck aus Methylacetessigester gewonnen, wird beim Erhitzen mit destillirter Jodwasserstoffsäure auf  $110^\circ$  nicht in eine  $\beta$ -Jod- $\alpha$ -Methylbuttersäure, sondern in gewöhnliche, bei  $62.5^\circ$  schmelzende Methylcrotonsäure übergeführt.

489. E. J. Hallock: Ein neuer Vorlesungsversuch.  
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Ich erlaube mir einen Apparat zu beschreiben, den ich mehrmals zur Erläuterung der neuen Ammoniak-Soda-Fabrikation gebraucht habe. Wir haben zunächst eine gewöhnliche Entwickelungsflasche *A* für die Entwicklung der Kohlensäure aus Marmorstückchen mittelst Salzsäure. In einem mit Sicherheitsröhren versehenen Kolben *F* entwickelt man Ammoniakgas durch Erhitzen sehr starken Ammoniaks oder von Salmiak und Kalk. Ein Chlorcalciumthurm *C* wird bis *k* mit einer gesättigten Kochsalzlösung gefüllt. Bei *g h i* werden Stückchen Drahtnetz befestigt. Das Gasleitungsrohr *D* dient als Sicherheitsventil und taucht entweder in ein mit Wasser gefülltes Becherglas *d* oder in einen zweiten mit Kochsalzlösung gefüllten Thurm wie *C*. Das Sicherheitsrohr *a* muss verhältnissmässig sehr lang sein, damit die Wassersäule *a' a* gleich der Säule der Salzlösung *m k* ist.

Um den Apparat in Gang zu setzen, giesst man Salzsäure in *A* und erhitzt die in *F* befindliche Flüssigkeit. Die Kohlensäure gelangt durch das Rohr *B* in *C* hinein und steigt in Blasen durch die Salz-



lösung hinauf, bis sie mit dem Ammoniakgas bei *i* in Berührung kommt. Zuerst bildet sich saures kohlensaures Ammoniak, welches durch die Kochsalzlösung zersetzt wird, und es bildet sich, wie schon bekannt, saures kohlensaures Natron und Salmiak. Dieser bleibt gelöst, jenes scheidet sich aus und sammelt sich auf den Drahtnetzen *g h i*.

Eine Hauptbedingung des glücklichen Erfolges ist die Entwicklung eines starken Kohlensäurestroms. Wie in jedem andern Apparat,

in dem ein ziemlich starker Druck erzeugt wird, müssen natürlich alle Verbindungen sehr dicht sein.

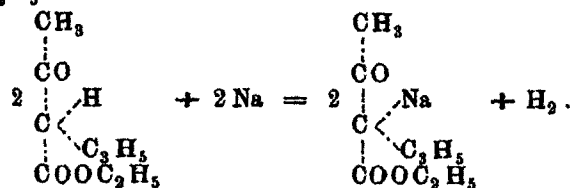
Die Vortheile dieses Apparates bestehen darin, dass er ziemlich genau die fabrikmässige Darstellung der Soda abspiegelt; dabei lässt er sich leicht in jedem Laboratorium, ohne besonderen oder kostspieligen Apparat zusammenstellen.

New-York City, Mai 1877.

490. Carl Wolff: Ueber Diallylacetessigester und seine Derivate.  
(Aus dem Universitäts-Laboratorium Würzburg.)  
(Eingegangen am 13. November.)

Gegen Ende des Sommersemesters 1876 legte ich eine Arbeit unter obigem Titel der philosophischen Facultät hiesiger Universität vor, deren Inhalt jedoch noch nicht in einer chemischen Zeitschrift publicirt wurde, da ich denselben durch Untersuchung der Oxydationsprodukte der von mir dargestellten Diallylessigsäure vervollständigen wollte. Die Arbeit zieht sich dadurch etwas in die Länge, dass auch die Wirkung oxydirender Mittel auf Tricarballylsäure mit in Betracht gezogen werden muss. Wenn ich in Folgendem den Inhalt meiner Dissertation ohne den bezeichneten Abschluss mittheile, so geschieht dies namentlich mit Rücksicht auf neuere Veröffentlichungen über Acetessigester-synthesen in den Comptes rendus und namentlich einer solchen Rebouls (C. r. 84, 1233), welche den von mir auf Veranlassung von Herrn Professor Wislicenus schon früher bearbeiteten Gegenstand insofern betrifft, als sie bezügliche Mittheilungen in Aussicht stellt.

Der von Zeidler im hiesigen Laboratorium dargestellte Allylacetessigester löst ein Atom Natrium unter Wasserstoffentwicklung direct zu Natrallylacetessigester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CNa}(\text{C}_3\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  auf:



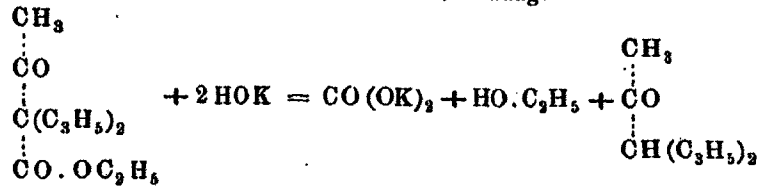
Versetzt man das Produkt mit Allyljodür oder Allylbromür, so scheidet sich das betreffende Haloidsalz des Natriums ab und es bildet sich Diallylacetessigester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_3\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , welcher durch fractionirte Destillation als farbloses, zwischen  $239^\circ$  und  $241^\circ$  siedendes Oel von eigenthümlichem schwachen Geruche und



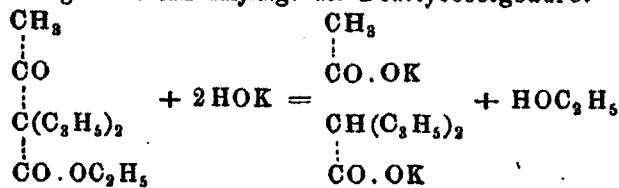
0.948 spec. Gewicht bei 25° gegen Wasser von 17.5° erhalten wird. Die Elementaranalyse ergab mit der Formel übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.	
C <sub>12</sub>	68.57 pCt.	68.46	68.59 pCt.
H <sub>18</sub>	8.57 -	8.75	8.80 -
O <sub>3</sub>	22.86 -	-	-
	100.00 pCt.		

Wie alle substituirten Acetessigester, so wird auch der Diallylacetsigester beim Erhitzen mit alkalischen Mitteln in zweierlei Weise zersetzt. Es entsteht einmal nach der Gleichung:



Diallylaceton als unangenehm riechende, farblose, zwischen 174° und 175° siedende, leichte, ölförmige Flüssigkeit, andererseits neben essigsaurem Salz dasjenige der Diallylessigsäure:



Um das Keton zu erhalten, wurde die erkaltete Flüssigkeit mit Aether oftmals ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt, der Rückstand zur Entfernung des Alkohols mit Wasser gewaschen und nach dem Entwässern der fractionirten Destillation unterworfen. Die Elementaranalysen ergaben Zahlen, welche zu der erwarteten Formel des Diallylacetons führen:

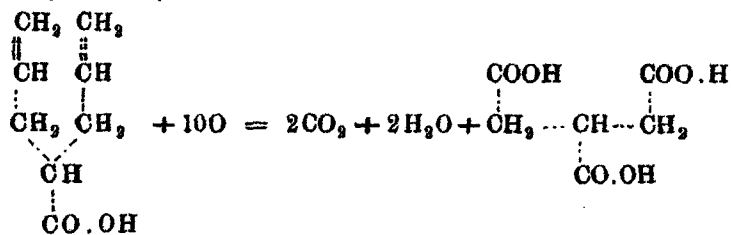
	Berechnet.	Gefunden.	
C <sub>9</sub>	78.26 pCt.	78.20	78.09 pCt.
H <sub>14</sub>	10.15 -	10.28	9.60 -
O	11.59 -	-	-
	100.00 pCt.		

Zur Gewinnung der Säure wurde das Salzgemisch in trockenem Zustande mit mässig verdünnter Schwefelsäure zersetzt; sie schied sich als ölige Flüssigkeit ab, welche in reinem Zustande zwischen 221° und 222° siedet und bei 25° 0.9495 spezifisches Gewicht hat. Die Elementaranalyse ergab sehr gut zur Formel stimmende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.		
C <sub>3</sub>	68.57 pCt.	68.42	68.03	68.44 68.51 pCt.
H <sub>12</sub>	8.57 -	-	8.40	8.86 8.38 -
O <sub>2</sub>	22.86 -	-	-	- -

Das Kaliumsalz ist höchst zerfliesslich, das Bariumsalz leicht löslich und amorph. Das Calciumsalz hat die Formel  $(C_9H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O$ , krystallisiert in Blättchen und ist in heissem Wasser schwerer löslich, als in kaltem. Dem fast unlöslichen Silbersalz kommt die Formel  $C_9H_{11}O_2Ag$  zu. Es krystallisiert in glänzenden, ziemlich lichtbeständigen Schüppchen.

Da Fr. Zeidler aus Allylessigsäure durch Oxydation Bernsteinsäure erhielt, so lässt sich die Diallylessigsäure möglicherweise zu Tricarballylsäure oxydiren:



Ich habe bis jetzt nur die Einwirkung des Kaliumpermanganates vollkommen durchgeführt und dabei als einzige Oxydationsprodukte Kohlensäure und Oxalsäure gefunden. Gegenwärtig mit der Einwirkung gelinder wirkender Mittel und mit der Oxydation der Tricarballylsäure selbst beschäftigt, behalte ich mir weitere Mittheilungen vor.

#### 491. M. Reimann: Die Rolle der Schwefelmilch in der Färberei. (Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor Jahren wies ich nach, dass die Fähigkeit poröser Körper, Farbstoffe anzuziehen für die Färberei von Wichtigkeit ist, sobald der poröse Körper nur eine weisse, resp. helle Farbe hat. Ich zeigte, dass gefällte Kieselsäure, in einem Faserstoffe niedergeschlagen, welcher substantive Farbstoffe, beispielsweise Anilinfarben, nicht anzuziehen vermag, dieselben sofort zur Aufnahme dieser Pigmente befähigt. Gerade die Kieselsäure hat seitdem in der Baumwollenfärberei zur Fixirung subatantiver Farbstoffe (Anilinfarben) praktische Anwendung gefunden. Selbst geätztes Glas, ja sogar mattgeschliffene Glasplatten sind, wie ich damals nachwies, im Stande, substantive Farbstoffe, als deren Typus Anilinfarben gelten können, anzuziehen und dauernd festzuhalten.

Die Verwendung des Anilingrüns in der Wollenfärberei stiess bekanntlich auf Schwierigkeiten, weil der beispiellos lösliche Farbstoff sich auf der Wolle ohne Weiteres nicht fixirt; ganz abweichend von allen andern Anilinfarbstoffen, welche mit Begierde von der Wollenfaser aufgenommen werden. Man half sich zuerst damit, den grünen Farbstoff durch Zusatz von Alkalien in der Flotte in feinsten Form

niederzuschlagen, resp. in einen Zustand zu versetzen, in welchem er sich leicht niederschlägt und von der Wollenfaser aufgenommen wird, um dann die schmutzig grün gefärbte Wolle für die Avivage durch ein säurehaltiges Bad passiren zu lassen.

Diese Methode hatte indessen den Uebelstand, dass bei der Säurepassage viel Farbstoff abgezogen wurde, auch das Nüanciren bei Anwendung des alkalischen Bades sehr schwer ist.

Durch einen Zufall fand man, dass Wolle, wenn sie in etwa 80° C. warmer Lösung von unterschwefeligsurem Natron, versetzt mit dem entsprechenden Quantum Salzsäure, einige Zeit behandelt wurde, den grünen Anilinfarbstoff mit Leichtigkeit aufnahm.

Dadurch waren alle Schwierigkeiten gehoben. Es wurde bisher nicht festgestellt, welchem Umstände die eigenthümliche reizende Wirkung der mit Salzsäure versetzten Lösung von unterschwefeligsurem Natron zuzuschreiben sei.

Allerdings liegt die Vermuthung nahe, der präcipitirte Schwefel, die Schwefelmilch, spiele hier dieselbe Rolle des porösen Körpers bei der Wolle, welche ich für die Kieselsäure bei anderen Farbstoffen nachwies. Wirklich hatte man vor Bekanntwerden der oben beschriebenen Methode auch Wolle mit Kieselsäure präparirt, um so zur Aufnahme von Anilingrün zu befähigen. Die Vermuthung lag also nahe, die Schwefelmilch wirke wie die Kieselsäure, d. h. wie ein poröser Körper. Indessen fehlte immer noch der directe Nachweis, dass die Schwefelmilch dieselbe Rolle übernehme.

Ich habe, um den directen Beweis dafür zu führen, eine Reihe kleiner Wollensträhnen, nachdem sie durch Waschen nach der in der Färberei üblichen Manier vorbereitet waren, eine halbe Stunde erhitzt in einer 70° C. warmen Auflösung von 1 Gr. unterschwefeligsurem Natron in 1 Liter Wasser versetzt mit 1 Gr. Salzsäure. Die zuerst trübe Flüssigkeit wird nach dem Einführen der Wolle immer klarer und enthält schliesslich so wenig präcipitirten Schwefel, dass sie nur noch leise opalisirt. Dies ist schon ein Beweis für die Anziehung des präcipitirten Schwefels durch die Wolle. Nach dem Trocknen zeigt die Wolle dem entsprechend eine entschieden gelbliche Färbung, welche beim Vergleich der behandelten mit frischer Wolle sofort ins Auge springt.

Von drei Strähnen der getrockneten Wolle legte ich die eine einige Stunden in Schwefelkohlenstoff ein. Darauf stellte ich ein Bad aus Anilingrün in der in der Färberei sonst üblichen Weise her. In dieses Bad brachte ich die mit Schwefelkohlenstoff behandelte, abgedrückte und völlig getrocknete Wolle zugleich aber eine zweite Strähne der mit Schwefelmilch, aber nicht mit Schwefelkohlenstoff behandelten Wolle und schliesslich eine dritte Strähne, welche nur gewaschen, aber nicht angesotten war. Beim Ausfärben dieser drei Strähnen in

einem und demselben Bade blieb 3 fast ungefärbt, 1 und 2 dagegen färbten sich in gleicher Nüance.

Damit ist festgestellt, dass der Schwefelkohlenstoff von dem auf der Wolle vorhandenen Schwefel nichts abziehen vermag, und wirklich ist es bekannt, dass der präcipitirte Schwefel unlöslich in Schwefelkohlenstoff ist.

Es wurde nun eine vierte Strähne mit Schwefelmilch behandelter Wolle mit verdünnter Natronlauge gekocht. Die Wolle wurde dabei gelblich und rauh, wie es beim Kochen von Wolle mit ätzenden Alkalien stets geschieht. Die Strähne 4 wurde zusammen mit einer fünften Strähne, welche nur mit Schwefelmilch angesotten war, in einem Anilingrünbade gefärbt. Dabei färbte sich zuerst 4 gar nicht, 5 aber nahm sofort die Farbe an. Bei Zusatz von mehr Farbstoff aber nahm 4 beinahe eben soviel Farbstoff auf, als 5.

Dies ist nicht auffällig. Ich erwähnte oben, Anilingrün gehe in alkalischer Lösung ohne Weiteres auf unpräparirte Wolle auf. Die Spur Aetznatron, welche auch nach dem Waschen in der Wollenfaser zurückgeblieben war, reichte aus, das Bad ein wenig alkalisch zu machen und damit eine Fixirung des Grüns wenn auch in schmutziger Nüance, zu bewirken.

Um der Wolle auch noch diese Spur Alkali zu nehmen, wurde eine sechste Strähne Wolle zuerst mit Schwefelmilch angesotten, gespült, mit Natronlauge gekocht, wieder gespült und schliesslich mit ganz verdünnter Salzsäure behandelt. Die gelbliche Wolle nahm sofort die ursprüngliche weisse Farbe an, und es war die Entwicklung einer Spur Schwefelwasserstoff bemerkbar. Die Strähne wurde dann sehr gut gewaschen und mit einer andern siebenten Strähne, welche nur mit Schwefelmilch angesotten war, in einem Bade aus Anilingrün ausgefärbt. Dabei färbte sich 7 sofort und gut grün, 6 nahm gar keinen Farbstoff an, erschien indessen, als dem Bade ein Ueberschuss von Anilingrünlösung zugesetzt wurde, ebenfalls grün. Darüber fliessendes Wasser nahm indessen diese Scheinfärbung vollkommen fort und hinterliess die fast rein weisse Strähne.

Es ist zu bemerken, dass sich 7 in dem letzten Bade ein wenig schwerer färbte, als es unter gewöhnlichen Umständen zu geschehen pflegt. Ich schreibe dies der geringen Spur Salzsäure zu, welche die Strähne 6, obgleich gewaschen, dennoch mit in das Bad hineinbrachte.

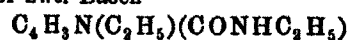
Das Obige beweist, dass Wolle, mit Schwefelmilch angesotten, das Anilingrün annimmt, nachdem der präcipitirte Schwefel aber wieder entfernt ist, zur Aufnahme von Anilingrün unfähig wird. Es ist mithin die Wolle offenbar durch den Niederschlag des Schwefels für die Aufnahme von Anilingrün vorbereitet. Dass der Schwefel in Form des präcipitirten Schwefels oder der Schwefelmilch auftritt, ist dadurch erwiesen, dass Schwefelkohlenstoff bei seiner Einwirkung auf

die gebeizte Wolle das Verhalten derselben zu Aniligrünlösung in keiner Weise zu modifizieren im Stande ist. In neuerer Zeit wird auch das Eosin und dessen Derivate mit Schwefelmilch auf Wolle fixiert. Ich werde auch hier feststellen, ob die Rolle der Schwefelmilch dieselbe ist wie bei Aniligrün, ebenso will ich die Möglichkeit einer Benutzung der Schwefelmilch zur Beizung von Baumwolle und anderen für gewisse substantive Farbstoffe unempfindlichen Faserstoffen einer genaueren Untersuchung unterwerfen.

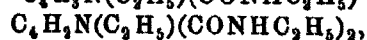
**492. Chichester A. Bell und E. Lapper: Ueber die trockene Destillation der Ammoniumsalze der Zuckersäure.**

(Eingegangen am 12. November.)

Im letzten Hefte dieser Berichte <sup>1)</sup> hat der Eine von uns gezeigt, dass man durch die Einwirkung der Wärme auf verschiedene primäre schleimsaure Amine eine Reihe von Körpern erhält, welche als Substitutionsprodukte der Base Pyrrol  $C_4H_5N$  betrachtet werden können. So bilden sich bei der Destillation von schleimsaurem Aethylamin neben Aethylpyrrol zwei Basen



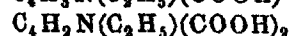
und



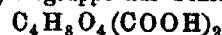
welche sich durch die Einwirkung von Kali leicht in zwei (resp. ein- und zweibasische) Säuren überführen lassen, deren Eigenschaften und Zusammensetzung den Formeln



und



entsprechen. Beim einfachen Erhitzen zerfallen diese beiden Säuren in Aethylpyrrol  $C_4H_4N(C_2H_5)$  und Kohlensäure. Die zweite dieser beiden Säuren ist von besonderem Interesse, da ihre Darstellung zeigt, dass die Bildung der Pyrrolgruppe aus Schleimsäure,



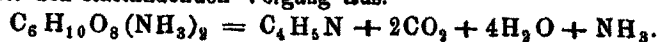
ohne Abtrennung der beiden Carboxylgruppen stattfinden kann.

In der Hoffnung, einiges Licht auf die Isomerie der Schleimsäure und Zuckersäure werfen zu können, haben wir die Saccharate des Ammoniums und Aethylamins der trockenen Destillation unterworfen. Es schien uns sehr wahrscheinlich, auf diesem Wege mit den Schleimsäurederivaten isomere Körper zu erlangen. Obgleich nun unsere Annahme sich nicht ganz verwirklicht hat, so haben nichtsdestoweniger unsere Versuche eine interessante Differenz zwischen den beiden Säuren ergeben, welche überdies künftig in Bezug auf die Bestimmung ihrer Constitution von Wichtigkeit sein kann.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1861.

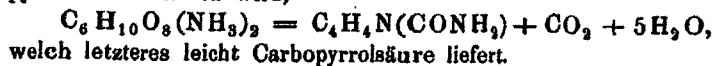
Das zuckersaure Ammonium wurde genau nach der von Liebig gegebenen Vorschrift dargestellt. Die Säure wurde durch Krystallisation ihres sauren Ammoniumsalses gereinigt und dieses darauf in das neutrale Salz verwandelt.

Das Salz wurde in einer gläsernen Retorte mit Hilfe eines Paraffinbades erhitzt. Die Zersetzung beginnt bei 136° C. und verläuft sehr schnell, wenn man das Bad auf 160° erwärmt. Nach einiger Zeit war das ganze vorhandene Saccharat zersetzt und in der Retorte befand sich nur ein geringer kohligter Rückstand. Ammoniak und Kohlensäure entwickelten sich in grosser Menge und in der Vorlage wurde eine wässrige Lösung von Ammoniumcarbonat erhalten, auf deren Oberfläche eine ölige Flüssigkeit schwamm, die den Geruch des Pyrrols besass. Den Hals der Retorte bedeckten zahlreiche Krystalle, welche aber nur aus Ammoniumcarbonat bestanden und keine Spur von einem dem Carbopyrrolamid analogen Körper enthielten. Das wässrige Destillat lieferte nach dem Verdunsten nur Spuren eines festen Rückstandes. Die ölige Flüssigkeit besass nach dem Waschen, Trocknen und Rectificiren alle Eigenschaften, Siedepunkt, specifisches Gewicht und Reactionen des gewöhnlichen Pyrrols und wurde ihre Identität mit demselben genügend festgestellt. Die folgende Gleichung drückt den stattfindenden Vorgang aus.



Die erhaltene Menge des Pyrrols war fast die theoretische.

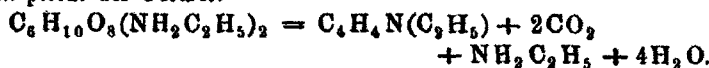
Dieser Reaction stellen wir die Zersetzung des schleimsauren Ammoniums gegenüber, bei der nicht nur Pyrrol, sondern auch Carbopyrrolamid erhalten wird,



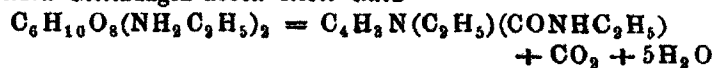
Da die Destillation von schleimsaurem Aethylamin von der des schleimsauren Ammoniums abweichende Resultate gegeben hat, so haben wir zunächst die Einwirkung der Hitze auf Aethylaminsaccharat untersucht.

Zur Darstellung dieses Salzes wurden entsprechende Mengen von trockenem sauren zuckersauren Ammonium und Diäthylamid genommen und das erstere in das neutrale Salz verwandelt. Zu dessen concentrirter, vom überschüssigem Ammoniak befreiter Lösung wurde das aus dem Diäthylamid dargestellte Aethylaminsulfat hinzugefügt, das Gemisch im Vacuum gelinde erwärmt und mit absolutem Alkohol ausgezogen, in dem das Salz sehr löslich ist. Nach dem Verjagen des Alkohols bleibt eine syrupförmige Masse zurück, die wenig Neigung zum Krystallisiren zeigt. Sie wurde daher sogleich im Paraffinbade erhitzt. Bei ungefähr 120° C. zersetzte sie sich unter Aufblähen und zeigte alle Erscheinungen wie das Ammoniumsals, ausgenommen dass keine Krystalle auftraten. Das Wasser in der Vorlage enthält

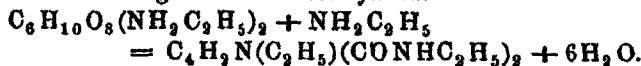
nur Aethylamincarbonat und die ölige Schicht besteht aus nahezu reinem Aethylpyrrol in beinahe theoretischer Menge. Weder im Destillate noch in dem sehr geringfügigen Rückstaude konnte beim sorgfältigsten Suchen ein zweiter Körper gefunden werden. Die Zersetzung entspricht der Formel:



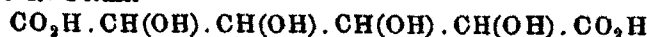
Andererseits begannen uns bei dem schleimsauren Salz folgende beiden Gleichungen neben dieser einen



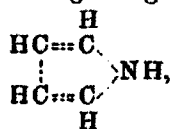
und bei der Einwirkung von freiem Aethylamin



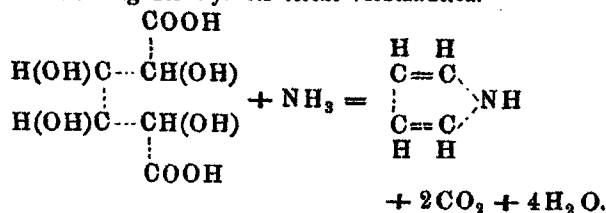
In Bezug auf den Grund der Verschiedenheit im Verhalten dieser zwei Reihen kann wenig gesagt werden. Nach allen hier veröffentlichten Versuchen ist es schliesslich sehr wahrscheinlich, wenn nicht fest bewiesen, dass die Stellung der Kohlenstoffatome in den beiden Säuren dieselbe ist. Beide sind normale Verbindungen und wir müssen die zwischen ihnen bestehenden Unterschiede den verschiedenen Stellungen ihrer Hydroxylgruppen zuschreiben. Giebt man der einen Säure die Formel



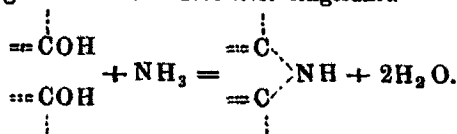
und Pyrrol die von Baeyer vorgeschlagene



so ist die Bildung des Pyrrols leicht verständlich.

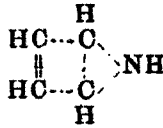


Die Condensation der Kohlenstoffatome findet durch Austritt der Hydroxylgruppe des einen Kohlenstoffatoms mit dem Wasserstoffatom des benachbarten statt. Durch die Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf zwei Hydroxylgruppen wird der  $\equiv\text{NH}$ -Rest eingeführt.



Sogar wenn die Stellung der Hydroxylgruppen verschieden ist, was doch bei einer der Säuren der Fall sein muss, ist diese Erklärung noch anwendbar. Der leichte Austritt von Kohlensäure aus der Zuckersäure kann durch die Nähe einer grösseren Anzahl OH-Gruppen zu den COOH-Gruppen im Molekül erklärt werden.

Es ist richtig, dass Hr. Robert Schiff<sup>1)</sup> dem Pyrrol die Formel



gibt, hauptsächlich weil das Acetylderivat des Furfurins (dessen Molekül drei sogenannte Gruppen „Furfur“ enthält) sich nur mit 6 Atomen Brom, sein Acetylpyrrol sich nur mit 2 Atomen Brom verbindet. Hiergegen ist aber zu bemerken, dass die Analogie in Bezug auf die Constitution zwischen Pyrrol und „Furfuran“ (Tetraphenol)  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$  angenommen aber nicht bewiesen ist und ebenso dass Aethylpyrrol sich mit 4 Atomen Brom vereinigen kann.

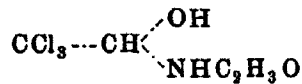
Ferner sieht man, dass Baeyer's Formel die Bildung des Pyrrols aus einer Säure der obigen Constitution leichter erklärt als die von Schiff.

Andere Versuche mit Bezug auf Pyrrol und Zucker sind im Gange.

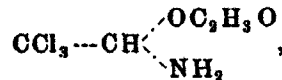
#### 493. A. Pinner: Bemerkung.

(Eingegangen am 15. November.)

Im letzten Hefte der Berichte S. 1733 veröffentlichen die HH. R. Schiff und G. Tassinari Verbindungen von Butylchloral mit Acetamid und Benzamid. Beide habe ich schon vor längerer Zeit in den Annalen B. 179, S. 40 beschrieben. Zugleich will ich erwähnen, dass die Annahme des Hrn. Schiff, die Verbindung von Chloral etc. mit Acetamid sei



und nicht

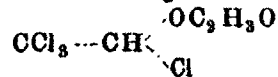


d. h. es befinde sich die Acetylgruppe am Stickstoff, unhaltbar ist.

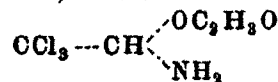
<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1186 u. 1500.



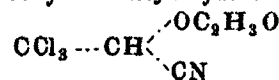
Ich habe nämlich zu ganz anderen Zwecken früher Ammoniak auf Chloralchloracetyl, welchem unstreitig die Constitution



zukommt, unter starker Abkühlung einwirken lassen, und eine mit dem von Jacobsen dargestellten Chloralacetamid vollkommen identische Verbindung erhalten, so dass zweifellos dasselbe



constituirt ist. Die seitens des Hrn. Schiff angeführte Begründung seiner Annahme, dass diese Substanz sehr beständig ist und ohne Zersetzung mit Wasserdampf sich destilliren lasse, kann nicht stichhaltig sein, da z. B. Acetylchloralcyanhydrat



in gleicher Weise beständig sich erweist.

Berlin, 13. November 1877.

#### 494. Paul J. Meyer: Ueber substituirte Sulfohydantoine.

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

(Eingegangen am 15. November.)

Durch Einwirkung von Sulfoharnstoff auf Monochloressigsäure, Monochloressigäther und Monochloracetamid erhielten Maly<sup>1)</sup>, Volhard<sup>2)</sup>, Nencki<sup>3)</sup>, Mulder<sup>4)</sup> und Claesson<sup>5)</sup> Sulfohydantoin resp. dessen salzsaures Salz (Chloracetylsulfoharnstoff). Da in demselben sich zwei Ammoniakreste befinden, deren Lagerung in Bezug auf das Glycolylradical eine wesentlich verschiedene ist, müssen auch zwei Reihen isomerer Sulfohydantoine entstehen, je nachdem mit dem Wasserstoff des an der Carbonyl- $\text{CO}^{\text{II}}$  oder an der Methenylgruppe  $\text{CH}^{\text{II}}$  anlagernden Ammoniakrestes Substitutionen vorgenommen sind; ich habe versucht, zunächst einige Repräsentanten der ersteren darzustellen.

#### Phenylsulfohydantoin.

Erhitzt man gleiche Aequivalente Chloracetanilid und Sulfoharnstoff, in Alkohol gelöst, einige Zeit auf dem Wasserbade, so findet

<sup>1)</sup> Maly, Ann. Chem. Pharm. 168, 183.

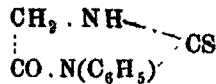
<sup>2)</sup> Volhard, ebendas. 166, 383; Journ. f. prak. Chem. 1874, [2], 98.

<sup>3)</sup> Nencki, diese Berichte VI, 599.

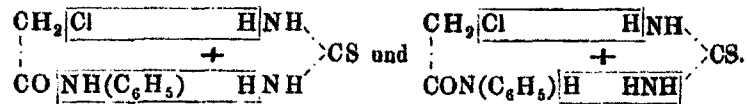
<sup>4)</sup> Mulder, ebendas. VIII, 1264.

<sup>5)</sup> Claesson, ebendas. X, 1852.

alsbald eine reichliche Abscheidung von Krystallen statt, die, aus der erkalteten Lösung abfiltrirt und aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, sich als Sulfohydantoin erweisen. — Aus dem Filtrat, das daneben noch Chlorammonium und salzsaures Anilin enthält, wird durch Wasser ein voluminöser Niederschlag ausgefällt, der nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol durch die Analyse als Phenylsulfohydantoin



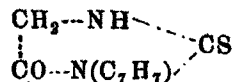
festgestellt wurde; es entstehen also Sulfohydantoin und Phenylhydantoin neben einer:



Derselbe Körper bildet sich auch, wenn man Phenylsulfoharnstoff mit Monochloressigäther in alkoholischer Lösung erhitzt, das gebildete Product alkalisch macht und dann wie oben behandelt. Er krystallisirt in kleinen, glänzenden, schwach gelblich gefärbten Nadeln und Prismen, die bei 178° schmelzen, ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, in Aether und in Säuren; mit Natronlauge versetzt, bildet er ein schön krystallisirendes, sehr lösliches Natriumsalz.

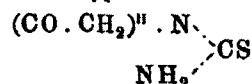
#### Toluylsulfohydantoin.

Das Toluylsulfohydantoin



wird auf gleiche Weise aus Chloracetylolidid und Sulfoharnstoff neben Sulfohydantoin erhalten. Es krystallisirt in kleinen glänzenden Nadeln und Prismen, die einen Stich in's Graue zeigen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 183°, seine übrigen Eigenschaften gleichen denjenigen des Phenylsulfohydantoin's.

Existenz und Bildung dieser beiden Körper lassen sich nur schwer mit der neuerdings von Maly<sup>1)</sup> über die Constitution des Sulfohydantoin's aufgestellten Hypothese



vereinigen, die eine vollständige molekulare Umlagerung voraussetzen

<sup>1)</sup> Maly, diese Berichte X, 1858.

und das Entstehen eines zweiten isomeren Phenylsulfohydantoin's, das sich beim Zusammenschmelzen von Phenylglycocoll und Sulfoharnstoff zu bilden scheint, kaum hinreichend erklären würde.

495. Paul J. Meyer: Ueber die Einwirkung der Wärme auf Glycocolle.

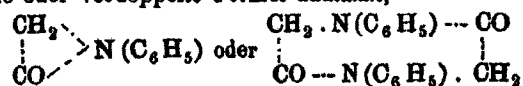
Vorläufige Mittheilung.

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

(Eingegangen am 15. November.)

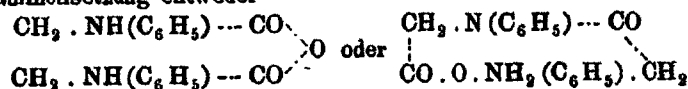
Bei einer früheren Gelegenheit<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, welche Veränderungen die Amide einiger Glycocolle durch die Wärme erleiden, und welche weiteren Producte man vielleicht durch ferneres Erhitzen aus den so entstandenen Derivaten gewinnen könnte; auf einem einfacheren Wege habe ich jetzt aus dem Phenylglycocoll selber ein Glied dieser letzteren Klasse von Körpern erhalten.

Wird Phenylglycocoll in einem offenen Gefässe einige Zeit auf 140—150° erhitzt, so erstarrt nach und nach die geschmolzene Masse zu einem schön krystallisirenden Product, das aus Alkohol in feinen weissen Nadelchen sich abscheidet. Sie schmelzen bei 263°, sind selbst in heissem Alkohol und Aether nur schwer löslich, unlöslich in Wasser, und zeigen keine Reaction. Die ausgeführten Analysen stellten fest, dass der neue Körper durch Wasserabspaltung aus Phenylglycocoll entstanden und, je nachdem man für das Glycocoll selbst die einfache oder verdoppelte Formel annimmt,



zusammengesetzt ist.

Auch das Mittelglied zwischen diesem Körper und dem Phenylglycocoll, aus welchem nur die halbe Menge Wasser ausgetreten ist, glaube ich in Händen zu haben, ohne dass jedoch die bisher angestellten Analysen hinreichend sichere Resultate ergeben haben. Die weitere Untersuchung der Eigenschaften dieses Körpers, dessen Zusammensetzung entweder



sein würde, dürfte vielleicht ein Mittel an die Hand geben, die Frage über die Constitution der Glycocolle überhaupt endgiltig zur Entscheidung zu bringen.

Weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand behalte ich mir vor.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1162 u. ff.

486. O. Doebner: Ueber die Synthese von Oxyketonen durch Einführung von Säureradicalen in Phenole.

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

Während die Verbindungen von Phenolen mit zweibasischen Säureradicalen, besonders dem Radical der Phtalsäure durch die Arbeiten Baeyer's u. a. Forscher in eingehendeter Weise untersucht und der Wissenschaft einverleibt worden sind, ist die Kenntniss der Oxyketone mit einbasischen Säureradicalen, als deren Typus das in der folgenden Mittheilung näher characterisirte Benzoylphenol  $C_6H_5CO \cdot C_6H_4OH$  aufgefasst werden kann, eine noch sehr beschränkte. Erst in dem letzten Heft dieser Berichte beschreibt Städell<sup>1)</sup> einen aus dem Diphenylmethan dargestellten Repräsentanten dieser Gruppe, das Diäthoxybenzophenon  $CO = C_{12}H_8(OC_2H_5)_2$ .

Die erste Anregung zu einer grösseren Untersuchung, welche die Synthese dieser Oxyketone mittelst einer allgemeinen Reaction anstrebt, gab mir die Auffassung der von Reimer entdeckten Bildung der Oxyaldehyde unter einem allgemeineren Gesichtspunkt<sup>2)</sup>. Es liess sich voraussehen, dass durch Einwirkung der dem Chloroform analogen Chloride  $C_6H_5CCl_3$ ,  $CH_3CCl_3$  etc. einerseits, und von Säurechloriden andererseits auf Phenole unter geeigneten Bedingungen die entsprechenden Oxyketone sich bilden würden, so dass damit zugleich eine Verknüpfung der Reimer'schen Reaction mit der Merz'schen Methode der Ketonsynthese aus aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Säurechloriden hergestellt würde.

Die Analogen des Chloroforms, wie das Chloroform selbst, geben bei ihrer Einwirkung auf Phenole zur Bildung complicirter Condensationsproducte Veranlassung, deren Characterisirung den Gegenstand noch nicht abgeschlossener Versuche bildet. Dagegen wurde das gewünschte Ziel in willkommener Weise näher gerückt durch die interessante Beobachtung, dass nach Einführung eines Säureradicals in die Hydroxylgruppe des Phenols bei weiterer Einwirkung des Chlorids ein zweites Säureradical ziemlich glatt in den Kern des Phenols eintritt unter Bildung des Aethers des Oxyketons.

So verläuft die Einführung der Benzoylgruppe in Phenol in zwei Phasen. Zunächst bildet sich Phenylbenzoat.

Das Phenylbenzoat nimmt sowohl bei Behandlung mit Benzotrichlorid und Zinkoxyd als auch mit Benzoylchlorid und Chlorzink eine weitere Benzoylgruppe auf und es resultirt das Benzoylphenolbenzoat. Offenbar wird das Benzotrichlorid hierbei zunächst durch das Zinkoxyd in Benzoylchlorid verwandelt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1840.

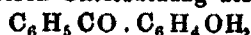
<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1918.

Dass auch bei Anwendung des Zinkoxyds das gebildete Chlorzink eine für die Beförderung der Reaction wesentliche Rolle spielt, wird durch die in neuester Zeit von Friedel und Crafts bei ihren glänzenden Synthesen mittelst Metallchloriden erzielten Resultate höchst wahrscheinlich gemacht.

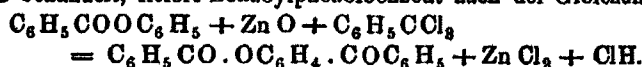
Die Theorie deutet die mannigfachen Combinationen an, deren Verwirklichung die Verallgemeinerung jener Reaction in Aussicht stellt, insofern sich der Versuch von selbst ergibt, nicht nur die verschiedenen Phenole, sondern auch die Chloride von verschiedenen aromatischen und Fettsäuren zu den Synthesen von Oxyketonen zu verwenden. Es wird sich ergeben, in wie weit das Experiment dem Flug der Speculation zu folgen im Stande sein wird. Diese Notiz bezweckt, die Richtung der weiteren Versuche anzudeuten.

497. O. Doebner u. W. Stackmann: Ueber Benzoylphenol.  
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXLVI.)

Im Laufe der weiteren Untersuchung des Benzoylphenols



dessen Bildung durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf ein Gemisch von Phenol und Zinkoxyd neben Phenylbenzoat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$  in unserer ersten Notiz<sup>1)</sup> beschrieben wurde, gelang es zunächst eine noch glatter verlaufende Darstellungsweise jenes Körpers aufzufinden, die sich aus einem eingehenderen Studium der Reaction ergab. Es zeigte sich nämlich, dass bei Anwendung eines Ueberschusses von Benzotrichlorid sich fast ausschliesslich das Benzoylphenolbenzoat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$  bildete. Es drängte sich nun die Frage auf, ob dies nur aus dem primär gebildeten Benzoylphenol oder auch aus dem Phenylbenzoat entstanden sei durch weiteren Eintritt einer Benzoylgruppe in die Phenylgruppe; der Versuch entschied im letzteren Sinne. Phenylbenzoat mit Zinkoxyd gemischt und mit Benzotrichlorid behandelt, liefert Benzoylphenolbenzoat nach der Gleichung:



Damit war der Weg angegeben, welcher den durch die Bildung von Nebenproducten nachtheiligen Einfluss der Hydroxylgruppe des Phenols ausschliesst. Man bereitet zunächst Phenylbenzoat, durch Erhitzen des Phenols (1 Mol.) mit Benzoylchlorid (1 Mol.) bis zum Aufhören der ClH-Entwicklung. Dieses behandelt man dann entweder mit den berechneten Mengen Benzotrichlorid und Zinkoxyd, oder mit Benzoylchlorid und Chlorzink. In beiden Fällen tritt eine

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1918.

neue ClH-Abspaltung ein und das Product ist das gleiche, das bei 112,5° schmelzende Benzoat des Benzoylphenols, welches bereits von Merz und Grucarevic<sup>1)</sup> beobachtet wurde bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Zink auf Phenol. Dasselbe wird durch absoluten Alkohol aus dem Rohproduct ausgezogen und durch Krystallisiren gereinigt.

Das Benzoylphenol wird aus dem Benzoat am besten auf die Weise gewonnen, dass man dies durch längeres Kochen mit alkoholischen Kali verseift, den nach dem Verjagen des Alkohols bleibenden Rückstand in Wasser löst und Kohlensäure in die Lösung einleitet; dadurch wird das Benzoylphenol gefällt, das benzoësaure Alkali bleibt in Lösung, durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird jenes sodann gereinigt. Bezüglich der physicalischen Eigenschaften des Benzoylphenols (Schmp. 134°) ist dem früher Mitgetheilten nichts hinzuzufügen, dagegen wird es durch die folgenden Derivate näher characterisirt.

Benzoylphenolbenzoat  $C_6H_5CO \cdot C_6H_4O(COC_6H_5)$  entsteht ausser den erwähnten Bildungsweisen auch leicht durch mehrstündiges Erhitzen gleicher Mol. Benzoylphenol und Benzoylchlorid bei Siedetemperatur. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen, aus Aether in grossen Tafeln. Sein Schmelzpunkt wurde genau entsprechend der Angabe von Merz und Grucarevic bei 112,5° gefunden. Es ist wenig löslich in Wasser, reichlich in Eisessig und Benzol, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali zersetzt es sich leicht in Benzoylphenol und Benzoësaure.

Die Analyse ergab:

	Theorie für $C_{20}H_{14}O_3$ .	Versuch.	
C	79.43	78.94	79.18
H	4.63	4.92	4.83.

Benzoylphenolacetat  $C_6H_5CO \cdot C_6H_4O(COCH_3)$  wird durch mehrstündiges Erhitzen von Benzoylphenol mit einem geringen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gewonnen. Durch Eintragen der Reaktionsmasse in heisses Wasser wird zunächst das überschüssige Essigsäureanhydrid zersetzt, der beim Erkalten krystallinisch erstarrende Acetyläther einigemal aus Alkohol umkrystallisirt.

Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen büschelförmig gruppirten farblosen Nadeln, sein Schmelzpunkt liegt bei 81°. Er ist wenig löslich in Wasser, leicht in Aether, Benzol, Eisessig. Spaltet sich in Berührung mit Alkalien sehr leicht in Benzoylphenol und Essigsäure. Die Analyse bestätigte seine Formel:

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 1245.

	Theorie für $C_{15}H_{12}O_2$ .	Versuch.
C	75.00	74.67
H	5.00	5.2.

### Reduction des Benzoylphenols mit Natriumamalgam.



Je 3 Gr. Benzoylphenol wurden mit etwa 200 Cc. Wasser übergossen in der Kälte der Einwirkung dreiprocentigen Natriumamalgams überlassen. Nach etwa 4 Stunden war die Reduction vollendet. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung schieden sich grosse nadelförmige Krystalle aus, die aus heissem Wasser umkrystallisirt bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

	Theorie für $C_{13}H_{12}O_2$ .	Versuch.
C	78.0 pCt.	77.97 pCt.
H	6.0 -	6.02 -

Die neue Verbindung ist demnach durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff aus Benzoylphenol entstanden und steht zu diesem in derselben Beziehung wie das Benzhydrol zum Benzophenon. Wir bezeichnen sie als Benzhydrylphenol. Sie trägt gleichzeitig den Character eines secundären Alkohols und eines Phenols an sich. Ihre Phenol-Natur äussert sie dadurch, dass sie sich in Alkalien löst und durch Säuren unverändert wieder ausgeschieden wird. Das Benzhydrylphenol schmilzt unter schwach gelblicher Färbung bei  $161^\circ$ , ist leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser; krystallisirt daraus in seidglänzenden Nadeln.

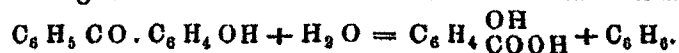
Bei Einwirkung des Natriumamalgams in concentrirter Lösung und in der Wärme, sowie auch bei Reduction mittelst Zink und Salzsäure entsteht aus dem Benzoylphenol ein anderes Reductionsproduct, dessen Natur noch festzustellen ist. Ebenso ist es noch nicht gelungen, die nahe liegende Ueberführung in ein Benzylphenol (identisch oder isomer mit dem von Paternò und Fileti) und schliesslich in den Kohlenwasserstoff (Diphenylmethan) zu bewerkstelligen.

### Spaltung des Benzoylphenols durch schmelzendes Kali.

Benzoylphenol wurde bei möglichst niederer Temperatur mit überschüssigem Kalihydrat zusammengeschmolzen; es wurde dabei das Entweichen von Dämpfen (Benzol) beobachtet. Aus der Lösung liessen sich nach dem Ansäuern durch Aether reichliche Mengen einer Säure ausschütteln, die durch Eigenschaften, Schmelzpunkt ( $209^\circ$ ) und die Analyse des Silbersalzes als Paraoxybenzoesäure erkannt wurde.

	Theorie für $C_7H_6O_2$ Ag.	Versuch.
Ag	44.07 pCt.	43.83 pCt.

Andere Producte der Reaction waren nicht nachzuweisen. Die Zersetzung war demnach offenbar wesentlich in dem Sinne verlaufen:



Mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit lässt sich daher annehmen, dass das Benzoylphenol der Parareihe angehört. Es würde indess nach den vorliegenden Erfahrungen gewagt sein, ohne weitere Bestätigung bloß auf Grund des Kalischmelzens Schlüsse in dieser Richtung zu ziehen.

Es verdient hier bemerkt zu werden, dass die Analogie mit der Reimer'schen Reaction die gleichzeitige Bildung zweier isomeren (der Para- und Ortho-Reihe angehörnden) Benzoylphenole wahrscheinlich macht. Vielleicht dürfte die weitere in grösserem Maassstabe fortgesetzte Untersuchung den zweiten bis jetzt noch nicht beobachteten Körper kennen lehren. Ueberhaupt verspricht die weitere Bearbeitung des Benzoylphenols nach verschiedenen Richtungen hin noch interessante Resultate zu geben.

## Correspondenzen.

498. R. Gerstl: Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

2707. Duncan und Newlands, London. „Darstellung von schwefelsaurer Thonerde.“

Datirt 1. Juli 1876.

Bauxit wird mit Kohle vermengt geglüht, nachher mit kochender Salzsäure behandelt und dann in Schwefelsäure gelöst. Das reducirende Glühen mag unterlassen werden. Durch die Salzsäure wird nahezu alles Eisen fortgeführt.

2737. J. Calderwood, Addiewall Chemical Works, Schottl. „Verwerthung von Theerschwefelsäure.“

Datirt 4. Juli 1876.

Der in der Raffination von Mineralölen sich ergebende schwefelsäurehaltige Theer wird mit Wasserdampf behandelt, bis sich die zähe Masse in zwei Schichten theilt; die untere, aus verdünnter Schwefelsäure bestehend, wird zur Gewinnung von schwefelsaurer Thonerde benutzt.

2742. Mackie, Faure und Trench, Faversham, Grafsch. Kent, Engl. „Sprengmittel.“

Datirt 4. Juli 1876.

Espartogras, oder sonst eine Pflanzenfaser, wird in Nitrocellulose überführt.

2764. W. F. Nast, New-York. „Papierbereitung.“

Datirt 6. Juli 1876.

Das durch Schüttelmaschinen aus Stalldünger abgeschiedene Stroh wird nach Reinigen in üblicher Weise zu Papierbrei verarbeitet.



2778. C. H. Gill, London. (C. Boegel, Brieg, Preussen.) „Zucker-  
raffination“.

Datirt 7. Juli 1876.

Die Centrifugaltrammel ist so eingerichtet, dass der Staub der Atmosphäre nicht in dieselbe treten kann.

## 2805. J. Mactear, Glasgow. „Ofen zur Erzeugung chromsaurer Salze.“

Datirt 10. Juli 1876.

Ein Frischheerd mit beweglichem Boden, der das Entfernen des Produktes erleichtert.

2815. J. H. Johnson, London. (F. L. Clerc, Bethlehem, Pennsyl-  
vanien, V.-St.) „Gewinnung von Zink aus seinen Erzen.“

Datirt 11. Juli 1876.

Das zerkleinerte Erz wird mit Kohle und einem Flussmittel vermengt in aufrechten Oefen ausgeschmolzen und der entstandene Zinkdampf wird durch unten eingeblasene, bis über den Schmelzpunkt des Zinkes erhitzte Luft in Canäle aus Backstein getrieben und da condensirt.

2866. Deiss und Scaife, London. „Reinigen von Gummi- und  
Harzarten, Ozokerit, Schwefel und dergl.“

Datirt 13. Juli 1876.

2893. J. Thellot, Paris. „Behandlung und Verwendung von  
Mineralölen.“

Datirt 14. Juli 1876.

Um Petroleum für den Transport geeigneter zu machen, wird dasselbe durch Vermengen mit etwa 25 pCt. Palmwachs in den festen Zustand übergeführt. Durch Schmelzen und Abzapfen kann das Oel wieder abgeschieden werden.

Gemenge von Petroleum und Wachs sind zur Bereitung von Kerzen und von Seife verwendbar. Für ersteren Zweck wird folgende Vorschrift gegeben:

Petroleum . . . . .	20 Theile,
Palmwachs . . . . .	45 -
Stearin oder Paraffin . . . . .	10 -
Ein Pflanzenöl . . . . .	25 -

2950. Wallace und Claus, London. „Gewinnung von  
Barytsalzen.“

Datirt 19. Juli 1876.

Schwerspath wird durch Erhitzen mit Kohle zu Schwefelbarium reducirt und dieses in wässriger Lösung mit Schwefligsäuregas behandelt. Der als weisses, krystallinisches Pulver niederfallende unterschwefligsaure Baryt wird gewaschen und getrocknet, oder aber mit der beim Auslaugen von silberhaltigen Pyriten sich ergebenden, Glaubersalz enthaltenden, Mutterflüssigkeit vermengt, wobei unterschwefligsaures Natron und schwefelsaurer Baryt entstehen.

Durch Vermischen von Gaswässern mit der Schwefelbariumlösung kann kohlen-saurer Baryt gewonnen werden. Das gleichzeitig sich bildende Schwefelammonium wird in einer Säure gelöst und der entweichende Schwefelwasserstoff wird behufs Schwefligsäurebereitung verbrannt.

## 2951. Wallace und Claus, London. „Gewinnung von Zinksalzen.“

Datirt 19. Juli 1876.

Die im Verzinken von Eisenblech sich ergebenden Zinkabfälle werden mit der aus der Reinigung von Mineralöl herrührenden Schwefelsäure unter Einführen von Dampf erhitzt, und die resultirende dickzähe Lösung wird erst in sehr flachen Pfannen concentrirt, nachher auf dem Frischheerde calcinirt.

2964. H. J. Haddam, London. (du Bled und Dujardin, Paris.)  
„Wasserdichte Composition für Gewebe.“

Datirt 21. Juli 1876.

Die Zeuge werden in eine Lösung von

1000 Gr. Zinksulfat,
1000 - Zinnchlorür,
280 - calcinirte Magnesia,
1000 - <i>Fucus crispus</i> ,
200 - Malvenwurzel,
200 - Leinsaamen,
100 - Gummi arab.,
400 - Stearin,

in 100 Liter Wasser getaucht und nachher mit essigsaurem Natron gebeizt.

2971. J. H. Johnson, London. (J. B. A. Dodé, Paris.) „Ueberziehen von Eisen mit Platin.“

Datirt 21. Juli 1876.

Erst wird ein aus Blei und Kupfer bestehender Ueberzug gegeben und auf diesen bringt man dann das Platin. Für den ersten Ueberzug nimmt man ein aus 22 Pfund borsaurem Blei und 4½ Pfund Kupferoxyd zusammengesetztes Gemenge, rührt es mit Terpentinöl zu einem Brei an, trägt mit feiner Bürste auf und erhitzt den so bedeckten Gegenstand.

Die Platincomposition wird folgenderweise bereitet: 10 Pfund Platin werden in Chlorid verwandelt, dieses mit 5 Pfund Aether angerührt und an der Luft stehen gelassen bis der Aether verdampft ist. Der Rückstand wird mit einem aus 20 Pfund Bleiborat, 11 Pfund Mennig und etwas Lavendelöl bestehendem Brei vermengt, und dem Gemenge setzt man 50 Pfund Amylalkohol zu. In diese Composition taucht man nun die zu platinirenden Artikel, lässt an der Luft trocknen und bückt bei mässiger Temperatur.

2973. W. Morgan-Brown, London und Paris. (L. D. Duhauron, Agen, Frankr.) „Chromographie.“

Datirt 22. Juli 1876.

Das Problem, in der Camera farbige Bilder zu erzeugen, wird hier auf mechanischem Wege gelöst. Es wird vorgeschlagen, drei Negativplatten ein und desselben Bildes zu bereiten; eins in grünem Licht, das zweite in orange gelbem und das dritte in violettem Lichte; diese drei Lichtnuancen werden durch Einschalten entsprechender Gläser zwischen die Lichtquelle und die Platte hervorgebracht. Das positive Bild der ersten Platte wird auf rothem, das der zweiten auf blauem und das der dritten auf gelbem, durchsichtigen Grunde hervorgerufen. Die drei transparenten Bilder geben, auf einander gelegt, das erwünschte Farbenlichtbild.

Die Specification erwähnt sodann die Zusammensetzung des Collodions, das 4 pCt. Bromcadmium enthält; führt mehrere Substanzen an, wie Aurin und Corallin (nach Vogel), Sandragon (nach Chautard), u. A., mittelst welcher die Empfindlichkeit der Platten für bestimmte Lichtstrahlen vermehrt werden kann, und giebt schliesslich Vorschriften für die Bereitung des farbigen Grundes.

2980. W. L. Wise, London. (F. Wilhelmi, Reudnitz-Leipzig.)  
„Abschleifen von lithographischen Platten.“

Datirt 22. Juli 1876.

Der Stein wird durch Waschen mit Terpentinöl von den Druckfarben befreit, dann mit Salzsäure, die etwas Chlorbenzol enthält, abgerieben, und schliesslich mit Bimstein polirt. Das Behandeln mit der Säure wird in einem eigenthümlich geformten Kasten ausgeführt.

3056. E. V. Gardner, London. „Sprengmittel.“

Datirt 29. Juli 1876.

Unbedeutende Veränderungen im üblichen Verfahren Nitrocellulose zu gewinnen.

3094. A. M. Clark, London. (W. Maynard, New-York.)

„Verbrennungsöfen für Schwefel.“

Datirt 2. August 1876.

3107. W. F. Grier, Glasgow. „Präservirung von Nahrungsstoffen.“

Datirt 4. August 1876.

Das „Glacialin“ genannte Mittel zur Präservirung von Fleisch, Eiern u. s. w. ist eine Lösung von

9	Unzen Borsäure,
4½	- zweifach borsaurem Natron,
4½	- Glycerin,
8	- Zucker

in 1 Gallone Wasser.

3148. J. Swindells, Warrington, und R. Lancaster, Widnes.

„Darstellung von Ammoniak.“

Datirt 9. August 1876.

Die aus dem Hohofen entweichenden, Cyan enthaltenden Gase werden mit Dampf gemengt, über glühende Kohlen geleitet und das in dieser Reaction erzeugte Ammoniak wird in üblicher Weise fixirt.

3169. S. Pitt, Sutton bei London. (M. Kamienski, Paris.)

„Gewinnung des Metalles aus gewissen Silicaten.“

Datirt 10. August 1876.

Die Silicate von Kupfer, Nickel und Cadmium werden mit Schwefelsäure digerirt und die erhaltene Lösung wird eingedampft und calcinirt. Die letztgenannte Operation muss so ausgeführt werden, dass wohl das Kieselsäurehydrat in das Anhydrid übergehe, das metallische Sulfat aber nicht zersetzt werde. Durch Auslaugen bringt man das Metall in Lösung und scheidet die Kieselsäure ab.

3209. De la Peyrouse, London. „Gasfabrikation.“

Datirt 16. August 1876.

3267. G. Martineau, London. (R. Kohrig und R. Pzillas,

Brieg bei Breslau.) „Maschine zum Schneiden und Packen von Zucker.“

Datirt 19. August 1876.

3270. J. G. Tongue, London. (Dr. Meusel, Breslau.)

„Anstrichfarben aus Steinkohle.“

Datirt 19. August 1876. P. P.

Die zerkleinerte Kohle wird mit Salpetersäure behandelt, gewaschen und mit alkalischer Lösung ausgezogen. Der Auszug giebt eine braune, der nicht in die alkalische Lösung gegangene Rückstand eine tiefschwarze Farbe, die sich zum Anstreichen u. s. w. verwenden lassen.

3289. P. Charpentier, Paris. „Schmelz- und Frischöfen.“

Datirt 22. August 1876.

## 3379—3390. W. Weldon, Merton bei London. „Sodafabrikation.“

Datirt 28. August 1876.

Diese 13 Specificationen beschreiben das Verfahren Glaubersalz zu Schwefelnatrium zu reduciren und dieses in kohlen-saures, oder phosphors-aures, oder Aetz-natron zu verwandeln, und ferner die Apparate und die zu ihrer Herstellung dienenden Materialien. Der Uebersicht halber soll der Inhalt aller in einem vereinigten Auszuge gegeben werden.

Die Reduction von Glaubersalz zu Sulfid ist öfters schon versucht worden, doch stets ohne guten Erfolg; die Schuld des Misslingens lag am Mangel eines geeigneten Materials für das Innere der Reductionsöfen, welches im Stande gewesen wäre die bei hoher Temperatur so corrodirende Wirkung des Schwefelnatriums ohne Zerstörung auszuhalten.

Herr Weldon schlägt vor, das Innere der rotrenden Öfen mit Blöcken von consolidirter Magnesia oder von comprimirtem Coaks- oder Graphitpulver auszuliegen. Allem Anscheine nach wird letzterem Material der Vorzug gegeben. Das Kohlenpulver wird mit Theer zu einer plastischen Masse angemacht, diese zu Ziegeln geformt, hohem Drucke ausgesetzt und schliesslich gebacken. Das Pressen ist unerlässlich, will man eine gegen das geschmolzene Sulfid undurchdringbare Oberfläche erhalten. Die Ziegel werden im Innern der Öfen mit einem Cemente aus gleichem Materiale befestigt.

Das Erhitzen des Glaubersalzes und der zu seiner Reduction dienenden Kohle wird in zwei Öfen, die im geeigneten Momente mit einander verbunden werden können, vorgenommen. Beide Öfen, oder doch der, in welchem das Glaubersalz erhitzt wird, ist ein Siemens-Regenerationsofen. Sobald die Kohle die entsprechende Temperatur erreicht hat, sperrt man den ferneren Zutritt der Brenngase ab und lässt die geschmolzene, rothglühende Salzmasse einfließen. Die Reaction geht nun rasch ohne weiteres äusseres Erhitzen vor sich, — es entstehen Schwefelnatrium und Kohlensäure. Durch das Ausschliessen der Brenngase sowie auch der atmosphärischen Luft wird die Bildung von Kohlenoxyd nahezu verhindert. Die entbundene Kohlensäure wird in eisernen Gasometern angesammelt.

Das erhaltene Produkt, beinahe ausschliesslich Monosulfid, wird nach Belieben zu Aetznatron, oder zum kohlen-sauren, phosphors-auren und kiesels-auren Salze verarbeitet. Für den ersteren Zweck behandelt man das Sulfid mit überhitztem Wasserdampf; es entstehen Aetznatron und Schwefelwasserstoffgas. Letzteres wird zu Schwefligsäure verbrannt, oder der Schwefel wird aus dem Gase nach dem unter 2008/1871<sup>1)</sup> patentirten Verfahren abgeschieden.

Um das Silicat oder Phosphat zu erzeugen, wird dem Sulfid Kieselsäure oder Thonerdephosphat zugesetzt und das Gemenge mit überhitztem Wasserdampf behandelt.

Das Carbonat wird durch Calciniren des Bicarbonates gewonnen. Letzteres wird durch Einleiten von Kohlensäure (aus dem erwähnten Gasometer) in eine 12 bis 20 pCt. Schwefelnatrium enthaltende kalte Lösung erzeugt. Ungefähr 80 pCt. des Sulfides verwandeln sich in Bicarbonat, das zu Boden fällt; die den Rest von 20 pCt. enthaltende Mutterflüssigkeit wird zum Lösen neuer Mengen Sulfides benutzt. Doch ist es vorthellhafter, mit dem Einleiten der Kohlensäure aufzuhören, ehe das Ganze der gewinnbaren 80 pCt. niedergefallen.

Diese Absorption der Kohlensäure wird in hölzernen, innen mit Blei belagten Trögen, unter Umrühren mittelst mechanischer Agitatoren, vor sich gehen gelassen.

## 3520. Walker und Patterson, Greenock bei Glasgow.

## „Reinigung zuckerarmer Syrups.“

Datirt 7. September 1876.

Die zuckerhaltigen Mutterflüssigkeiten, die sich in der Raffination von Rohzucker ergeben, enthalten oft einen Pilz, der sich durch Filtriren nicht entfernen lässt. Zusatz eines Phosphatsalzes oder eines alkalischen Silicates soll ihn aber zerstören.

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 301.

Die Specification beschreibt auch eine Methode für die raschere Concentration des für den Handel bestimmten flüssigen Syrups.

**3551. J. H. Johnson, London. (H. Grüneberg, Kalk bei Cöln.)**  
 „Verwerthung des in der Reinigung von Leuchtgas ausgenutzten Eisenoxydes.“

Datirt 9. September 1876.

Nach Ausziehen mit Wasser und Alkali wird mit Salzsäure behandelt, um Theile des Schwefels abzuschneiden, und nachher mittelst Eisensalz und Bleichkalk auf Berliner Blau verarbeitet.

**3593. B. Hunt, London. (A. F. C. Reynoso, Paris.)**  
 „Präservirung von Nahrungstoffen.“

Datirt 18. September 1876.

Anwendung der üblichen Mittel: Kälte, Vacuum, Schwefligsäure u. s. w. Die Eigenthümlichkeit des Patentes scheint in der Construction der Behandlungsapparate zu liegen.

**3714. C. W. Siemens, London. „Revolvirender Schmelzofen.“**

Datirt 22. September 1876.

Theilweise Verbesserungen des unter 3077/1871, 3642/1872, 4075/1873 und 48/1875 patentirten Ofens. Unter anderem wird der Durchmesser des Ofens von gleicher Grösse mit der Längsachse gemacht, und statt die Ziegel im Regenerator in der bekannten Schachbrettform zu thürmen, werden sie zu horizontalen Cantilen geformt, welche Aenderung das Entfernen abgelagerten Erz- und Kohlenstaubes ermöglicht.

**3717. L. Haarmann, Hannover. „Verbesserung im Siemens-Ofen.“**

Datirt 22. September 1876.

Um in den Original-Siemens-Ofen eine Reductionsflamme zu erhalten, ist man gezwungen den Luftzutritt so viel als möglich zu vermindern, was ein ungenügendes Verbrennen der Heizgase und dadurch Erniedrigung der Temperatur im Ofen zur Folge hat. Es wird hier eine mechanische Aenderung vorgeschlagen, die diesem Uebelstande abhilft.

**3726. De Meyer, Ruidant und Mulders, Brüssel. „Firniss.“**

Datirt 28. September 1876.

1 Pinte Weingeist,  
 $\frac{1}{2}$  Pfund Gummilack,  
 $\frac{1}{2}$  Unze Bleiacetat

gelöst und filtrirt sollen einen schönen, festen, rasch trocknenden Firniss geben.

**3756. F. Wirth, Frankfurt a./M. (G. T. Gerlach, Kalk bei Cöln.)**  
 „Verwerthung des in der Reinigung von Leuchtgas ausgenutzten Eisenoxydes.“

Datirt 26. September 1876.

Das genannte Material wird fein gemahlen, erst mit Wasser, dann mit Aetznatronlösung ausgezogen. Aus dem letzteren Auszug durch Zusatz von Säure, bis zu schwach saurer Reaction, Schwefel und Cyanide niedergeschlagen und der vom Niederschlag abgezogenen, nöthigenfalls filtrirten Lösung wird Eisenchlorid zugefügt.

Aus dem nach den zwei Auszügen bleibenden Rückstand wird der Schwefel durch Destillation in eisernen oder thönernen Retorten in einem Strome überhitzten Wasserdampfes abgeschieden. Die ausgelaugte und entschwefelte Masse wird durch Erhitzen unter Luftzutritt in Colcothar übergeführt.

**499. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften  
veröffentlichten chemischen Aufsätze.**

**I. Dingler's polytechnisches Journal.**

Bd. 226, Heft 8.

- Fischer, Ferd. Ueber Brunnenwässer der Stadt Lauterberg. S. 803.  
 Schwarz, H. Chemisch-technologische Mittheilungen. S. 805.  
 Analyse des Rauches von Virginia-Cigarren 805. Blei von Raibl 806.  
 Lusterfarben 806. Messingfärbung 806. Reinigung des Leuchtgases von  
 Theernebeln 806.  
 Hellwich, W., Wiederhold und Merz, G. Zur Prüfung der Schmieröle. S. 807.  
 Wurster, C. Beiträge zur Kenntniss der Leimung des Papierses. (Fortsetzung.)  
 S. 810.  
 Winkler, Cl. und Martius, C. A. Ueber Unschädlichmachung der Arsenrück-  
 stände der Anilinfarbenfabriken. S. 817.  
 Alander, B. Darstellung von Ferrocyankallium mittels Rhodanammium. S. 818.  
 Fels, Julius. Ueber den Chrombergbau der Gewerkschaft „Hofmann Ernest“  
 bei Alt-Orsova. S. 819.

**II. Comptes rendus.**

No. 18, 19.

- Chevreul. Résumé d'une histoire de la matière (deuxième Note). P. 760.  
 Béchamp, J. De l'action des acides anhydres sur les bases anhydres. P. 799.  
 Girard, Aimé. Sur les dosage du sucre réducteur contenu dans les produits  
 commerciaux. P. 800.  
 Morin, H. Sur le sucre réducteur des produits commerciaux, dans ses rapports  
 avec la saccharimétrie. P. 802.  
 Jungfleisch, E. Sur la production de l'acide racémique dans la fabrication de  
 l'acide tartrique. S. 805.  
 Prunier, L. Sur quelques propriétés physiques de la quercite. P. 808.  
 Chevreul, E. Résumé d'une histoire de la matière (troisième Note). P. 826.  
 Berthelot. Sur l'hydrogénation de la benzine et des composés aromatiques. P. 831.  
 Cailletet. Sur la liquéfaction de l'acétylène. P. 851.  
 Le Bel, J.-A. Réaction de l'acide chlorhydrique sur deux butylènes isomériques  
 et sur les oléfines en général. P. 852.  
 Béchamp, A. et Estache, G. Sur l'altération des œufs provoquée par des  
 moisissures venues de l'extérieur. P. 854.

**III. Journal of the Chemical Society.**

October 1877.

- Hannay, J. B. Examination of Substances by the Time Method. P. 381.  
 Ramsay, William. On the Dehydration of Hydrates by the Time Method.  
 Part I. Iron and Aluminium Hydrates. P. 395.  
 Hannay, J. B. On Some Compounds of Calcium Sulphate. P. 399.

**IV. Bulletin de la Société chimique de Paris.**

T. XXVIII, No. 8 et 9.

- Iatour & Magnier de la Source. De la quercétagétine, principe colorant  
 jaune de la fleur des tagètes (œillets d'Inde) famille des synanthérées. P. 337.  
 Gundelach, Ch. Sur un phénol diatomique du xylène. P. 342.  
 Lermontoff, J. Société chimique russe. Séance du 5—17 mai 1877. Corre-  
 spondance russe. P. 348.

V. Bulletin de l'Académie Imp. des Sciences de  
St. Pétersbourg.

T. XXIV, No. 1.

Winogradow, W. De l'action du bromacetyl bromide sur le zinométhyl et le zincaethyl. P. 11.

Zinin, N. Sur l'acide amarique et ses homologues. S. 146.

VI. Journal der russischen chemischen Gesellschaft.

T. IX, No. 7.

Kern, S. Ueber das neue Metall Davyum. S. 295.

Zinin, N. Ueber die Amarinsäure und ihre Homologen. S. 298.

Menschutkin, N. Ueber den Einfluss der Isomerie der Alkohole und der Säuren auf die Bildung zusammengesetzter Aether. Erster Theil: Methode. Zweiter Theil: Ueber die Bildung der Essigsäure-Aether der primären Alkohole. S. 316.

Berichtigungen.

Heft 15, Seite 1684, zwischen Zeile 10 und 11 v. o. ist einzufügen: „Gold 2.089, 1.907, 2.008“.

- 16, - 1804, Zeile 16 v. u. „viel“ zu streichen.

Nächste Sitzung: Montag, 26. November 1877.





## Sitzung vom 26. November 1877.

Vorsitzender: Herr C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

O. Korchelt, Prof. der Chemie an der medicin. Schule in Tokio (Japan);

Fritz Dittler, Berlin, Pionier-Str. 1a, II;

F. Berger, Berlin, N. O. Georgenkirch-Str. 13, pt.;

M. Dennstedt, Berlin, S. O. Waldemar-Str. 64;

Dr. Theodor Diehl, Zürich, Universitäts-Laboratorium;

Dr. W. König, Handelschemiker, Crefeld;

Erich Harnack, } Assistenten am physiolog.-chem. Laborat.

Albert Kossel, } der Universität Strassburg;

Erwin Herter, }

Fred. Robert Stevens, Royal College of Ingeneers, London.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Edgar Herbst, Chem. Univ.-Laborat., Halle a. S. (durch B. Rathke und E. Schmidt);

Henri André Terrisse, } Assistenten am chem. Laborat.

G. Hochreutiner, } der Akademie in Lausanne

(durch H. Brunner und R. Brandenburg);

Johann Mrozowski, Magister der Pharmacie und Apotheker, Warschau, Franciskanska-Str. 14 (durch V. Hemilian u. W. Leppert);

Rudolf Burghard, Berlin, Seydel-Str. 25 (durch S. Gabriel und F. Tiemann);

C. M. Thompson, Trenity College, Cambridge, England (durch T. H. Norton und F. Tiemann);

Heinrich Prätorius, Chem. Univ.-Laborat., Tübingen (durch Lothar Meyer und W. Städel);

Anton Schlösser, p. Adr. A. Schlösser & Sohn, Elberfeld (durch F. Sintenis und Eug. Sell);

E. Wundt, Chem. Univ.-Laborat., Kiel (durch A. Ladenburg und H. Wichelhaus);

Emil Leonhardt, Victoria-Institut Falkenberg (durch S. Gabriel und J. Bendix);

Wilhelm Haarhaus, Chem. Univ.-Laborat., Berlin (durch J. Bendix und F. Tiemann);

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

- H. von Fehling. Neues Handwörterbuch der Chemie. Bd. II, Liefg. 11 (24. Liefg.) Braunschweig 1877. (Vom Herausgeber.)  
 Cl. Winkler. Anleitung zur chemischen Industrie-Gase. II. Abtheilung. Quantitative Analyse, 1. Liefg. Freiberg 1872. (Vom Verf.)  
 C. Schmidt. Hydrologische Untersuchungen. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)  
 C. Schmidt und F. Dohrandt. Wassermenge und Suspensionschlamm des Amudarja in seinem Unterlaufe. Petersburg 1877. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)  
 Josiah P. Cooke. Contributions from the Chemical Laboratory of Harvard College. Cambridge 1877. (Vom Verf.)  
 Severin Jolin. Ueber einige Bromderivate des Naphthalins. Upsala 1877. (Vom Verf.)  
 J. Goppelsröder. Zur Infection des Bodens und des Bodenwassers. Basel 1875. (Vom Verf.)  
 Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für öffentliche Gesundheitspflege. Sep.-Abdr. (Von Hrn. Tiemann.)  
 P. T. Austin. On some simple Laboratory Manipulations. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)  
 Der Naturforscher. No. 46, 47.  
 Allgemeine Chemikerzeitung. No. 46.

Im Austausch:

- Justus Liebig's Annalen der Chemie. Bd. 189, Heft 3.  
 Archiv der Pharmacie. November.  
 Chemisches Centralblatt. No. 46.  
 Deutsche Industriezeitung. No. 44.  
 Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft zu Bern. No. 906—922.  
 Monatsberichte der königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Augustheft.  
 Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt. No. 13.  
 Verhandlungen der Schweizerischen naturforschenden Gesellschaft. Jahresbericht 1875/76. Basel.  
 Archives des sciences physiques et naturelles, Genève. No. 238 (Octobre).  
 Bulletin de la Société chimique de Paris. No. 10.  
 Bulletin de la Société industrielle de Rouen. No. 4 (Juillet et Août).  
 Chemical News. No. 988, 989.  
 Revue scientifique. No. 20.

Durch Kauf:

- Comptes rendus. T. LXXXV, No. 20, 21.

Der Schriftführer:  
 Eng. Sell.

Der Vorsitzende:  
 C. Liebermann.

## Mittheilungen.

500. A. Sauer u. E. Ador: Ueber den Stickstoffgehalt des Nitroglycerins im Dynamit.

(Eingegangen am 16. November.)

Bei Bestimmung des Stickstoffs im Nitroglycerin versuchten wir auf verschiedenen Wegen zum Ziele zu gelangen. In einer Dynamitpatrone bestimmten wir zunächst den Nitroglyceringehalt durch Aus-

laugen mit Aether und Wiederwägen der getrockneten Kieselguhr. (Diese Bestimmung ist jedoch nur annähernd genau).

Die ätherische Lösung wurde zum grössten Theil vom Aether befreit, dann in einem Kolben mit überschüssiger Kalilauge behandelt<sup>1)</sup> und bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt. (Bräunung der Flüssigkeit trat sofort ein.)

In einem aliquoten Theil dieser Lösung bestimmten wir den Stickstoff nach dem von Reichardt modificirten Schlösing'schen Verfahren und zwar indem wir mehreremals das Stickoxyd als solches über Quecksilber und Natronlauge maassen, ferner in Salpetersäure übergeführt mit Zehntel-Natronlauge titrirten.

In allen Fällen gelangten wir zu wenig abweichenden Resultaten und zwar zu 12.30 — 12.50 pCt. Stickstoff.

Da uns jedoch diese Zahlen sehr unwahrscheinlich schienen, operirten wir auf folgende Weise.

Die Dynamitpatrone wurde mit Wasser angerührt, wobei sich das Nitroglycerin meist sehr gut in einem Spitzglas unten schön klar ansammelte. (Die von Isleten war schwieriger von der Kieselguhr zu befreien.) Das so gereinigte Nitroglycerin wurde mit einer Pipette vorsichtig abgehoben und 12—18 Stunden im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

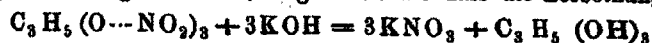
Eine genau abgewogene Menge wurde alsdann in einem Kolben in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Kalilösung zersetzt, was sehr schnell von Statten ging.

Dessenungeachtet erhitzen wir den Inhalt zur sicheren und vollständigen Zersetzung noch längere Zeit zum Kochen. (Auch hierbei bräunte sich die Flüssigkeit sofort stark.)

Der Stickstoff wurde wie oben bestimmt und 13—14 pCt. gefunden. Die Differenz zwischen 12.30 pCt. und 14 pCt. rührt offenbar von dem Wassergehalt der Dynamitpatrone her.

Jetzt brachten wir Nitroglycerin mit Natronkalk zusammen; feuchter wirkte sofort zersetzend ein, während frisch geglühter dies erst beim Erhitzen that und zwar unter Bildung von Ammoniak. Das übergehende Ammoniak wurde quantitativ bestimmt und daraus 2—3 pCt. Stickstoff berechnet, während der andere, wie vorauszusehen, in Salpeter übergegangen war.

Da bei den oben angeführten Zersetzungen mit Kali stets Bräunung der Flüssigkeit eintrat, so glaubten wir dass die Zersetzung:



wie sie am a. O. angegeben, nicht so glatt verläuft, und fanden dieses auch bestätigt, wie aus folgendem Versuch zu erschen ist.

<sup>1)</sup> Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie 1874.

Der alkoholischen Nitroglycerinlösung, welche sich in einem Kolben befand, wurde nach und nach die alkoholische Kalilösung durch ein Trichterrohr hinzugefügt und die beim Erhitzen sich entwickelnden Dämpfe und Gase durch ein Glasrohr in verdünnte Salzsäure geleitet. Es entstand sofort Nebel von Chlorammonium und die Salzsäure hatte eine beträchtliche Menge Ammoniak aufgenommen.

Da dieser Versuch nur qualitativ ausgeführt wurde, so behalten wir uns spätere Mittheilung darüber vor.

Zuletzt bestimmten wir noch dem Stickstoffgehalt nach der Dumas'schen Methode. Zum Abwiegen nahmen wir eine etwa 30 Gr. feines Kupferoxyd enthaltende und gewogene Schale, tröpfelten an verschiedenen Stellen mittelst eines fein ausgezogenen Röhrchens das Nitroglycerin hinzu, wogen wieder, mischten und verbrannten wie gewöhnlich. Die Verbrennung ging ganz ruhig vor sich.

Gefunden wurden in 3 verschiedenen Nitroglycerinen:

Ia	von Varallo Pombia	18.35	pCt. Stickstoff
Ib		18.50	
II	von Isleten Nobel	18.45	-
III	von Varallo Pombia	18.52	-

Also Resultate, welche dem wahren Gehalt des Nitroglycerins an Stickstoff = 18.5 so nahe wie möglich stehen und zur Annahme berechtigten, dass im Dynamit nur Trinitrin vorhanden.

Ferner folgt aus Obigem, dass der Stickstoff nach der Methode von Dumas bestimmt werden muss, und dass die Unrichtigkeit der bis jetzt bekannten Stickstoffbestimmungen auf die angeführte Nebenreaction zurückzuführen ist.

Genf, September und October 1877.

501. Moritz Traube: Die chemische Theorie der Fermentwirkungen und der Chemismus der Respiration. Antwort auf die Aeusserungen des Hrn. Hoppa-Seyler. <sup>1)</sup>

(Eingegangen am 15. November.)

Der wesentliche Inhalt meiner 1858 veröffentlichten Theorie der Fermentwirkungen ist folgender:

1) Die Fermente sind nicht, wie Liebig annahm, in Zersetzung begriffene Körper, die ihre chemische Bewegung anderen sonst passiven Körpern mitzuthellen vermögen, sondern es sind den Eiweisskörpern nahestehende chemische Verbindungen, die, obwohl bis jetzt nicht rein darstellbar, unzweifelhaft, wie alle anderen Körper, eine bestimmte chemische Zusammensetzung besitzen und durch Aeusserung

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 698.

bestimmter chemischer Affinitäten Veränderungen in anderen Körpern hervorrufen.<sup>1)</sup>

2) Die (später von Pasteur aufgenommene) Hypothese Schwann's, der zufolge die Gährungen als Wirkungen der Lebenskräfte niederer Organismen zu betrachten sind, ist genügend.<sup>2)</sup>

Die Chemie vermag wohl physiologische, aber die Physiologie nicht chemische Vorgänge zu erklären.

Die Umkehrung der Schwann'schen Hypothese ist richtig:

Fermente sind Ursachen der wichtigsten vital-chemischen Prozesse und zwar nicht nur in den niederen, sondern auch in den höheren Organismen.

In diesem Sinne ist eine richtige chemische Theorie der Fermentwirkungen eine wesentliche Grundlage biologisch-chemischer Forschung überhaupt. (Vorrede und S. 7, 59—61, 117.)

3) Die Fermente gehören zu den (auch ausserhalb der organischen Natur vertretenen) Sauerstoffüberträgern und zerfallen ihrer Wirkung nach in 2 Gruppen:

- a. Es giebt Fermente, die die Fähigkeit besitzen, freien Sauerstoff aufzunehmen und ihn auf andere passive Körper zu übertragen, bezw. deren Oxydation zu veranlassen. Ich nannte sie Verwesungs- und nenne sie jetzt — wohl passender — Oxydationsfermente.<sup>3)</sup> Ich unterschied vitale (in den höheren Organismen thätige) und faulige (die Verwesung der todtten Stoffe bewirkende) Oxydationsfermente. Zu den ersteren zählte ich das guajakbläuende Ferment in den Kartoffeln und vielen anderen Pflanzen und Pflanzentheilen und den Farbstoff in den Blutkörperchen (S. 49 und 107).

In einer späteren Arbeit<sup>4)</sup> habe ich darauf hingewiesen, dass es zahlreiche vitale Oxydationsfermente in den Organismen giebt und dass ihnen die Vermittelung der Respiration zufällt.

<sup>1)</sup> M. Traube, Theorie der Fermentwirkungen. Berlin, bei F. Dümmler. S. 15—21 und S. 57—61.

<sup>2)</sup> Durch die ausgezeichneten Untersuchungen Pasteur's ist es nunmehr als erwiesen anzusehen, dass die Fäulnisfermente nicht, wie ich selbst zur Zeit annahm, Produkte einer freiwilligen Zersetzung der Eiweissstoffe sind, sondern allemal in mikroskopischen Organismen erzeugt werden. Die Wirkungsweise der Fermente selbst aber hört darum nicht auf, eine rein chemische zu sein, wie die Entdeckung von Musculus erweist, der das Ferment der Harnstoffgährung aus den dasselbe producirenden Organismen extrahirt, mithin zuerst nachgewiesen hat, dass die Wirkung dieses Fermentes an keine Lebensthätigkeit geknüpft ist. Ebenso ist durch meine neueren Versuche (diese Ber. VIII, S. 1399 und X, S. 512) die Behauptung Pasteur's, die alkoholische Gährung des Zuckers sei an die Respiration der Hefe geknüpft, direct widerlegt worden.

<sup>3)</sup> Ich nannte die durch Oxydationsfermente bewirkten Gährungen „Verwesungen“, halte aber die Bezeichnung „Oxydationsfermente“ oder „fermentative Oxydationen“ für passender.

<sup>4)</sup> Virchow's Archiv Bd. 21, S. 386. Vgl. auch Theorie d. F. S. 118.

Zu den fauligen Oxydationsfermenten gehören die Sauerstoffüberträger, die in den Schnellessigfabriken die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure und bei der Verwesung des Düngers die Bildung von salpetersauren Salzen aus Ammoniak vermitteln.

Die Oxydationsfermente selbst erleiden durch ihre Action keine chemische Veränderung, sie spielen nur die Vermittler der Oxydation, indem sie abwechselnd Sauerstoff aufnehmen und an andere Körper abgeben. Zur Wirkung der Oxydationsfermente ist, wie sich von selbst versteht, die Anwesenheit freien Sauerstoffs erforderlich.

- b. Es gibt Fermente, die die Fähigkeit besitzen, auch bereits gebundenen Sauerstoff zu übertragen d. h. auf der einen Seite Reduction, auf der anderen Oxydation und auf diese Weise einen Platzwechsel, eine Wanderung des Sauerstoffs zu bewirken. Ich nenne diese wirksamen Körper Reductionsfermente, weil durch ihre Thätigkeit nicht bloß ein Oxydations-, sondern auch ein Reductionsprodukt entsteht. Denken wir uns z. B. das Molekül des Zuckers aus zwei Atomgruppen zusammengesetzt, einer reducibaren A und einer oxydirbaren B, so wird seine Spaltung durch das Hefeferment in der Weise bewirkt, dass es der Atomgruppe A Sauerstoff entzieht (das desoxydirte Produkt ist Alkohol), um ihn auf die Atomgruppe B zu übertragen, die dadurch zu Kohlensäure verbrannt wird.<sup>1)</sup>

Genau genommen verläuft der Vorgang nicht ganz in dieser Weise. Die Reduction von A besteht nämlich nicht in einer einfachen Entziehung von Sauerstoff, sondern geschieht, wie die meisten Reductionen, in wässrigen Lösungen unter Mitbetheiligung des Wassers. In allen Gährungen treten, wie ich besonders scharf betonte (S. 105), auch die Bestandtheile des Wassers in die Gährungsprodukte ein und der Hergang ist somit folgender. Durch die Affinität des Ferments zum Sauerstoff einerseits und der Atomgruppe A zum Wasserstoff andererseits wird zunächst Wasser zersetzt. Der Wasserstoff desselben wird von der Atomgruppe A aufgenommen (was eben mit ihrer Reduction gleichbedeutend ist), während der Sauerstoff des Wassers vom Ferment aufgenommen und auf B übertragen wird.

Nicht immer trennt sich, wie beim Zucker, das in dem Gährungsact gebildete Reductions- vom Oxydationsprodukt; häufig bleiben beide, wie bei der fermentativen Umwandlung des Harnstoffs in kohlensaures Ammoniak auch nach der Hand verbunden und die chemische Veränderung des gährenden Körpers besteht dann scheinbar — aber eben nur scheinbar — in einer blossen Aufnahme von Wasser.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, S. 884.

Das Reductionsferment selbst wird durch die Gährung nicht verändert. Es spielt nur die Rolle des Vermittlers, indem es gebundenen Sauerstoff abwechselnd entzieht, wieder abgibt, von Neuem entzieht u. s. w.

Auch ist, wie sich von selbst versteht, zu den durch Reductionsfermente vermittelten Gährungen die Anwesenheit freien Sauerstoffs nicht nöthig, höchstens nur insofern, als dieses Gas zur Erzeugung des Fermentes selbst erfordert wird (Anm. S. 48).<sup>1)</sup>

Das eigentliche Fäulnissferment (das, wie die neueren Untersuchungen von Pasteur lehren, in Bacterien seinen Sitz hat) ist durch eine hohe Reductionskraft ausgezeichnet und im Stande, das Wasser (ohne Beihilfe einer zweiten Affinität der Atomgruppe A zum Wasserstoff) in der Weise zu zersetzen, dass dessen Wasserstoff direct frei wird, während dessen Sauerstoff durch Vermittelung des Fermentes auf den gährenden Körper übergeht und diesen theilweise oder ganz oxydirt. (S. 66, 84, 109, 111.)

Die Fäulniss hat somit eine gewisse Aehnlichkeit mit der Verwesung insofern, als dort die Oxydation durch den Sauerstoff des Wassers, hier durch freien Sauerstoff bewirkt wird. In allen Fällen muss, worauf ich ebenfalls ausdrücklich hingewiesen habe, in den Fäulnissprocessen ausser freiem Wasserstoff auch Kohlensäure auftreten. (S. 109.)

Es war zur Zeit blos ein Beispiel einer solchen Gährung (Fäulniss) bekannt: die Umwandlung der Milchsäure in Buttersäure. Es wurde *a priori* erschlossen, was durch Untersuchungen von Hrn. Hoppe-Seyler selbst später bestätigt wurde, dass Ameisensäure durch Fäulniss gradeauf zu Kohlensäure müsse oxydirt werden. (S. 109.)

4) Die Reductionsfermente können, wie ich in einer späteren Abhandlung (diese Ber. VII, S. 883, 887) erörterte, bei Zutritt der Luft auch die Rolle von Oxydationsfermenten übernehmen. Es ändert sich damit der von ihnen vermittelte Process in eine einfache Oxydationsgährung um, indem die Reduction der Atomgruppe A unterbleibt und nur mehr einfache Uebertragung des Sauerstoffs der Atmosphäre auf den gesammten Atomcomplex des passiven Körpers stattfindet. Je mehr Luft z. B. bei der Zuckergährung zugeführt wird, desto weniger Alkohol bildet sich, der Alkohol aber wird dabei nicht verbrannt, sondern es entsteht von vornherein weniger davon, indem nun der Zucker direct theils zu Kohlensäure, theils unter Vermehrung der Hefezellen zu Cellulose oxydirt<sup>2)</sup> wird, wie denn überhaupt nach meinen Versuchen (Monatsber. der Berliner Akad. der Wissenschaften

<sup>1)</sup> Die durch Reductionsfermente bei Abwesenheit der Luft hervorgerufenen Gährungen sind wohl passend als „Reductionsgährungen“ zu bezeichnen.

1859, S. 83) die Cellulosebildung in den Pflanzen in allen Fällen auf Oxydation eines Kohlehydrats mittelst eines Fermentes beruht.<sup>1)</sup>

5) Die Fähigkeit, Sauerstoff zu übertragen, ist nicht eine ausschliesslich bei den Fermenten (zum Zwecke der Erklärung ihrer Wirkungsweise) vorausgesetzte Eigenschaft, sondern gehört auch vielen anderen, selbst anorganischen Körpern an.

a. Es giebt Körper, z. B. Stickoxyd, Platin, verschiedene Farbstoffe, Kupfersalze, die ebenso, wie die Oxydationsfermente, freien Sauerstoff auf neben ihnen befindliche Körper zu übertragen im Stande sind (S. 35—37).

b. Ich habe zuerst darauf hingewiesen — und das ist der Kernpunkt der ganzen Theorie —, dass nicht bloss freier, sondern auch bereits chemisch gebundener Sauerstoff übertragen werden könne und dass solche Uebertragungen auch ausserhalb des Gährungsgebietes vorkommen.

Ich habe solche Vorgänge selbst in ganz unzweideutiger Form experimentell kennen gelehrt (S. 88—92)<sup>2)</sup> und gezeigt, dass bereits vorher, namentlich durch Schönbein, ermittelte Prozesse in dieser Weise aufzufassen sind (S. 92—94 und 116).

Stellen wir diesen knappen Auszug meiner Theorie den wesentlichen hier in Betracht kommenden Inhalt der Deductionen des Herrn Hoppe-Seyler<sup>3)</sup> gegenüber:

1) Auch dieser Forscher führt die wichtigsten Erscheinungen im Gebiete der Gährung auf das Verhalten der Fermente zum Sauerstoff zurück; insbesondere bezeichnet er die durch Fermente bei Ausschluss der Luft bewirkte Ueberführung des Milchzuckers in Milchsäure, des Traubenzuckers in Alkohol, der Milchsäure in Buttersäure u. s. w. als Fermentative Umwandlung durch Wanderung von Sauerstoffatomen nach dem einen Ende des Moleküls bei gleichzeitiger Reduction der anderen Seite desselben.<sup>4)</sup>

2) Auch die active Betheiligung des Wassers an den Gährungsprozessen wird als wesentlich hingestellt.

3) Nur in einem wichtigen Punkt weicht die Erklärungsweise des Herrn Hoppe-Seyler von der meinen ab. Die unzweifelhafte

<sup>1)</sup> In ähnlicher Weise wandeln sich die bei Ausschluss der Luft unter Wasserstoffentwicklung vor sich gehenden Fäulnisprozesse bei Zutritt der Luft in einfach fermentative Oxydationen um, indem die Wasserstoffentwicklung ausbleibt und freier Sauerstoff direct auf den gährenden Körper übertragen wird. (Die in dieser Anmerkung gegebene Erklärung ist neu und dazu bestimmt, eine weiter unten erörterte Hypothese des Herrn Hoppe-Seyler zu ersetzen.)

<sup>2)</sup> S. auch diese Ber. VII, S. 115.

<sup>3)</sup> Pflügers Archiv. Bd. 12. S. 1.

<sup>4)</sup> So ist der wörtliche Ausdruck in der Originalabhandlung (Pflügers Archiv). Später, in dem Lehrbuch ist dieser Ausdruck in „Uebergang von Sauerstoff vom Wasserstoff an Kohlenstoffatomen“ ungeändert.



Existenz der Oxydationsfermente scheint er, wenn auch nicht ausdrücklich, in Abrede zu stellen und giebt über die oxydirende Wirkung der Fermente folgende Hypothese:

„Während faulende Stoffe in Abwesenheit von Luft freien Wasserstoff entwickeln, verbindet sich dieser, bei Zutritt derselben, *in situ nascendi* mit dem einen Atom des freien Sauerstoffmoleküls, während das andere dadurch freigewordene Atom den Charakter des activen Sauerstoffs im Ozon annimmt.“ Diese activen Sauerstoffatome sollen die vollkommene Verbrennung gleichzeitig anwesender organischer Stoffe zu Kohlensäure und Wasser bewirken. In derselben Weise soll auch die langsame Verbrennung der organischen Stoffe im Leibe der Thiere und Pflanzen vor sich gehen, deren Respiration somit nichts anderes wäre, als ein Fäulnißact bei Zutritt der Luft.

Sieht man von dieser letzteren Hypothese ab, so erscheint die Erklärungsweise des Herrn Hoppe-Seyler identisch mit der von mir herrührenden. Gleichwohl vermag Herr Hoppe-Seyler „keine Aehnlichkeit zwischen beiden Anschauungen zu sehen“ weil — er die Sauerstoffübertragung durchaus verwirft. Diese Verwerfung wird in keiner Weise motivirt und es ist das um so mehr zu bedauern, als sich nur schwer einsehen lässt, wie ein Protest gegen die Uebertragung bestehen kann neben der Annahme einer Wanderung des Sauerstoffs. An sich sind Trauben- und Milohzucker passive Körper, in denen der Sauerstoff nicht von der Stelle rückt, wenn sie nur mit Wasser in Berührung treten.

Erst durch actives Eingreifen der Fermente — das ist ja auch die Ansicht des Herrn Hoppe-Seyler — wird die Wanderung bewirkt und, wenn dieses active Eingreifen mit dem Ausdruck „Uebertragung“ passend bezeichnet wird, — was „in aller Welt“ kann Herr Hoppe-Seyler gegen denselben einzuwenden haben?

Aber gesetzt auch, Herr Hoppe-Seyler hätte Recht und jener Ausdruck begriffe in sich eine abgrundtiefe Differenz in unsern beiderseitigen Anschauungen — hatte er damit auch das Recht erlangt, alle anderen mit seiner Auffassung übereinstimmenden Ergebnisse meiner Arbeit, und sogar die Existenz dieser selbst mit absolutem Stillschweigen zu übergehen? Blieb mir nicht immer noch der Anspruch, die Rolle des Wassers bei den Gährungen richtig erkannt und diese selbst als chemische Processe mit Wanderung des Sauerstoffs von einer Atomgruppe zur anderen scharf charakterisirt, wie überhaupt zum ersten Male eine rein chemische, auf ein durchaus einheitliches Prinzip basirte, alle Gährungserscheinungen in einfachster Weise erklärende Theorie der Fermentwirkungen, anwendbar zur Erläuterung auch physiologischer Vorgänge gegeben zu haben?

Ich enthalte mich weiterer Betrachtungen über das gegen mich beobachtete Verfahren und gehe über zu einer kurzen Beleuchtung

jener vorerwähnten, von meiner Erklärungsweise abweichenden unbestrittenen originalen Hypothese des Herrn Hoppe-Seyler. Derselbe verwirft, — wenn auch nur stillschweigend — die Existenz besonderer Oxydationsfermente und schreibt alle fermentativen Oxydationen bei Anwesenheit von Sauerstoffgas, u. A. die Essig- und Salpeterbildung, sowie die Respiration der höheren Organismen ausschliesslich dem Fäulnisferment zu, oder vielmehr dem durch Fäulnis sich entwickelnden Wasserstoff *in statu nascendi*.

Beweise für diese Hypothese werden nicht beigebracht, zunächst weder dafür, dass nascirender Wasserstoff freies (passives) Sauerstoffgas chemisch angreift, noch auch dafür, dass hierbei ein actives Atom aus dem Sauerstoffmolekül frei wird. Aber selbst zugegeben, die erstere Annahme sei richtig, — die zweite stösst auf schwere Bedenken. Man vermag nicht zu begreifen, weshalb dieses frei gewordene active Sauerstoffatom nicht ebenfalls von nascirendem Wasserstoff in Beschlag genommen wird, warum es nicht auch das Ferment selbst angreift, da ja alle Fermente durch activen mit dem Charakter des Ozons behafteten Sauerstoff zerstört werden. Es müsste somit jede Fäulnis durch Zutritt der Luft sofort unterbrochen werden, was bekanntlich nicht der Fall ist.

Und selbst wenn wir annehmen, das active Sauerstoffatom richte sich bei Eingehung neuer Verbindungen ganz nach den Wünschen seines Entdeckers, so hilft uns auch das noch nicht über alle Schwierigkeiten hinweg, denn es giebt fermentative Oxydationen, die mit einer Wasserstoffentwicklung nicht das Geringste zu thun haben. Bekanntlich ist der Alkohol ein sehr stabiler Körper, unfähig bei Ausschluss der Luft zu faulen und Wasserstoff zu entwickeln. Dennoch geht er bei Anwesenheit von Sauerstoff und eines in mikroskopischen Organismen (*Myoderma aceti*) enthaltenen Ferments in Essigsäure über. Will Herr Hoppe-Seyler auch hier eine direkte Vermittelung des Ferments, eine Sauerstoffübertragung durch dasselbe in Abrede stellen? Noch mehr! Nach Versuchen Saussure's verwandelt gewöhnliche Dammerde freien (passiven) Wasserstoff bei Gegenwart von Sauerstoffgas in Wasser. Soll man etwa annehmen, dass das hier thätige Ferment den bereits fertig gebildeten Wasserstoff erst in nascirenden umwandeln müsse, damit er auf das Sauerstoffgas wirken könne?

Wie ich in meiner älteren Originalarbeit (S. 46) besonders hervorgehoben habe, vermag feinzerteiltes Platin fast genau dieselben Oxydationen zu bewirken, wie die bei der Verwesung thätigen Oxydationsfermente. Es verwandelt bei Zutritt der Luft Wasserstoff in Wasser, Alkohol in Essigsäure, Ammoniak in salpetrige Säure. Wie will Herr Hoppe-Seyler diese Eigenschaft des Platins erklären? Soll diesem Metall die Fähigkeit, Sauerstoff direkt zu übertragen, ebenfalls abge-

sprochen oder ihm die Eigenschaft angedichtet werden, Wasser zersetzen und Wasserstoff daraus entwickeln zu können? Und selbst wenn man sich damit einverstanden erklärt, auch dann müsste ja noch eine Uebertragung angenommen werden. Denn der Sauerstoff des zersetzten Wassers würde die geringe Menge des zu dem Prozesse nöthigen Platins bald sättigen und die weitere Zersetzung des Wassers hindern, die Oxydation der Körper somit bald stille stehen, während thatsächlich eine sehr geringe Menge Platinmohr fast unendliche Mengen Wasserstoff, Alkohol und Ammoniak bei Gegenwart von Luft zu oxydiren vermag.

Aber noch sind wir nicht auf dem Gipfel des Berges zusammengehäufte Unwahrscheinlichkeiten angelangt. Wir sollen zuletzt noch annehmen, dass ein Fäulnisferment auch in den höheren Organismen vorhanden sei und deren Respiration vermittele.

Wäre das der Fall, so müsste jeder Leichnam sofort nach dem letzten Athenzuge, d. h. nach Absperrung des freien Sauerstoffs, Wasserstoff entwickeln und sich zu einem gasdurchsetzten Schwamme aufblähen. Bekanntlich aber tritt die Fäulnis erst längere Zeit nach dem Tode und erst dann ein, wenn sich Bakterien entwickelt haben. Durch die Untersuchungen von Pasteur, van den Broek, von mir und von Gscheidlen ist erwiesen, dass Blut, Muskeln, Eiweiss, Eigelb u. s. w. nicht faulen, wenn sie mit der Vorsicht aus dem Verbaude der Organismen ausgelöst werden, dass sie vor dem Zutritt mikroskopischer Keime geschützt bleiben. Sie entwickeln dann weder Wasserstoff noch Ammoniak, dieses so charakteristische Produkt der Fäulnis der Eiweisskörper.

So steht denn, wie man sieht, die physiologisch-chemische Hypothese des Herrn Hoppe-Seyler nach allen Richtungen hin mit den fundamentalsten Thatsachen in Widerspruch. Es ist eben, wie sich gleichzeitig aus einigen der hier angeführten Thatsachen ergibt, unmöglich, die Annahme besonderer Oxydationsfermente und einer durch sie bewirkten Uebertragung freien Sauerstoffs zu umgehen. Hätte Herr Hoppe-Seyler einer von mir bereits vor 16 Jahren veröffentlichten Arbeit<sup>1)</sup> über dieselbe physiologische Frage etwas mehr Beachtung geschenkt, so würde er sich der Verpflichtung, jene neue Hypothese zu geben, vielleicht überhoben gefühlt haben. Ich habe in dieser Arbeit, gestützt auf meine Gährungstheorie, der Lehre von der Respiration einige nicht unerhebliche Bereicherungen zuführen können. Ich habe dort durch Combination aller dahin gehörigen Thatsachen erwiesen, dass in den Blutcapillaren der Körperorgane der umgekehrte Prozess, wie in den Lungen stattfindet, nämlich Auf-

<sup>1)</sup> Moritz Traube, die Respiration in ihrer Beziehung zur Muskelthätigkeit und die Bedeutung der Respiration überhaupt. 1861. B. 21. S. 386 u. Bd. 23 S. 196 u. 196 u. S. 202.

nahme der in den Geweben gebildeten Kohlensäure ins Blut und Ansauchung von Sauerstoff aus den Capillaren in die Gewebe der einzelnen Organe, die als der eigentliche Herd des chemischen Prozesses der Respiration zu gelten haben. Ich habe dann insbesondere nachgewiesen, dass die Muskelthätigkeit ein rein respiratorischer Akt sei und die contractile Substanz der Muskeln als ein Ueberträger freien Sauerstoffs, als Oxydationsferment angesehen werden müsse, das sowohl im Zustand der Ruhe, als auch, und noch mehr, während der Contraction, einen grossen Theil der im Thierkörper vor sich gehenden Oxydationen und damit auch der Wärmeproduktion vermittelt.

Ich werde auf diese Abhandlung, die ein ähnliches Schicksal erlitten hat, wie die in Vorliegendem besprochene, wohl bald eingehender zurückkommen können. Es wird sich dann herausstellen, dass es unmöglich ist, zum Verständniss des chemischen Prozesses der Muskelaction vorzudringen, ohne Mithilfe der chemischen Theorie der Fermentwirkungen, die sich hier in der That bereits als das bewährt hat, was sie sein sollte, — als eine wesentliche Grundlage biologisch-chemischer Forschung überhaupt.

Einstweilen begnüge ich mich mit dem Nachweis, dass meine Theorie der Fermentwirkungen durch die Lehren des Herrn Hoppe-Seyler weder eine Erweiterung, noch auch in irgend einem Theile eine Einschränkung erfahren hat, und dass seine Hypothese über den Chemismus der Respiration unrichtig ist.

Breslau, im October 1877.

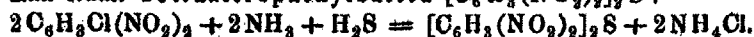
502. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber das Verhalten einiger Nitrokörper gegen Schwefelwasserstoff.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Biedermann.)

Wird in einem Dinitro-Körper zunächst nur eine Nitrogruppe reducirt, so fragt sich welche von beiden Nitrogruppen zunächst in die Amidogruppe übergeführt wird. Die bis jetzt vorliegenden Thatsachen gestatten nicht, irgend eine Regelmässigkeit zu erkennen. Wir haben daher Versuche in dieser Richtung mit Dinitrochlorbenzol  $C_6H_3Cl(N_2O_2)(NO_2)$  (Schmelzp.  $53^{\circ}$ ) angestellt.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine warme alkoholische Lösung von  $C_6H_3Cl(N_2O_2)_2$ , die mit wenig concentrirtem Ammoniak versetzt ist, so scheidet sich ein gelber Körper ab. Die Reaction bleibt aber stehen, sobald alles Ammoniak gesättigt ist und tritt nur wieder ein, sobald frisches Ammoniak zugefügt wird. Freier Schwefel wird dabei nicht ausgeschieden. Es erfolgt demnach überhaupt keine

Reduction, sondern das Chlor wird gegen Schwefel ausgetauscht und man erhält Tetranitrophenylsulfid  $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{S}$ .



Tetranitrophenylsulfid krystallisirt aus Eisessig in gelben Nadeln. Es löst sich sehr schwer in Eisessig und so gut wie gar nicht in Benzol, Alkohol, Schwefelkohlenstoff. Schmelzp.  $193^\circ$ . Wir haben dasselbe auch aus Dinitrochlorbenzol und alkoholischem Schwefelkalium oder Kaliumsulfhydrat dargestellt. Besonders mit letzterem Körper gelingt die Darstellung leicht. Auf diesem Wege wurde das Sulfid auch bereits von Hrn. W. Rudnew aus  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{NO}_2)_2$  erhalten, wie uns derselbe mittheilte.

Beim Erhitzen des Sulfids mit rauchender Salpetersäure auf  $120^\circ$  erhielten wir ein Sulfon  $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{SO}_2$  (?), das aus Eisessig in prächtigen, gelben Prismen krystallisirte und bei  $240-241^\circ$  schmolz.

Es liegt demnach der überraschende Fall vor, dass in einem Dinitrokörper durch Schwefelwasserstoff zunächst keine Reduction eintritt, sondern das Schwefelammonium substituierend einwirkt. Die Behandlung des  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2$  mit KHS oder  $\text{K}_2\text{S}$  führte zum gleichen Produkte. Vermuthlich entsteht im ersten Falle (mit KHS) ein Mercaptan, das aber unter den obwaltenden Umständen sofort in  $\text{H}_2\text{S}$  und das Sulfid zerfällt. Diesen Anschauungen widersprechen die vor Kurzem von Willgerodt <sup>1)</sup> mitgetheilten Beobachtungen. Nach demselben entsteht aus  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2$  und Schwefelwasserstoff-Anilin Dinitrophenylmercaptan  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{SH}$ . Dasselbe Mercaptan soll sich bilden beim Erhitzen von  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2$  mit Sulfharnstoff und Alkohol. Nach Willgerodt bildet das Mercaptan gelbe Nadeln, die bei  $275-280^\circ$  schmelzen. Ein Blick auf die mitgetheilten Analysen zeigt, dass der von Willgerodt erhaltene Körper kein reines Mercaptan war (Schwefel: ber. 16 pCt., gef. 13.7 pCt.). Augenscheinlich war das Mercaptan stark mit dem Sulfide verunreinigt, welches 8.8 pCt. Schwefel enthält.

Bei der ausserordentlichen Leichtigkeit, mit welcher alkoholisches Schwefelammonium aus Chlornitrokörpern das Chlor eliminirt, haben wir in gleicher Weise Nitroparadichlorbenzol  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{NO}_2)$  (Schmelzp.  $55^\circ$ ) mit Alkohol,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  behandelt. In diesem Falle resultirte aber ein Mercaptan: Chlornitrophenylmercaptan  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{SH})\text{Cl}(\text{NO}_2)$ . Wir erhielten es auch aus  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NO}_2$  und KHS. Es bildet gelbe Blättchen, die bei  $212-213^\circ$  schmelzen, ist schwer löslich in Eisessig und noch schwerer in Alkohol, Schwefel-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1683.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 978.

kohlenstoff, leichter in Benzol. Aus  $C_6H_5Cl_2(NO_2)$  und alkoholischem Schwefelkalium erhielten wir Dichlordinitrophenylsulfid  $[C_6H_3Cl(NO_2)]_2S$ . Es krystallisirt aus Eisessig in gelben Nadeln, die bei  $149-150^\circ$  schmelzen.

508. Fr. Kessel: Ueber gebromte und gechlorte Essigsäure-Aethyläther.

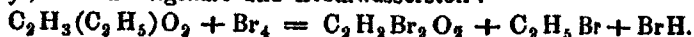
I. Mittheilung.

(Eingegangen am 20. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Obgleich man durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure-Aethyl-<sup>1)</sup> und Essigsäure-Methyläther eine Reihe gechlorter Derivate erhalten hat, die das Chlor zum Theil im Aethyl- resp. Methylreste des Alkoholradicals enthalten, hat man durch Einwirkung von Brom bis jetzt nur einen Pentabrom-Essigsäure-Aethyläther erhalten können (Steiner<sup>2)</sup>). Nach Crafts<sup>3)</sup> und Carius<sup>4)</sup> entsteht bei Behandlung von Essigsäure-Methyläther mit Brom jedoch kein gebromter Essigäther. Crafts erhielt bei Anwendung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Essigäther Monobromessigsäure und Bromäthyl:



Carius, bei Anwendung einer doppelt so grossen Brommenge, Bromäthyl, Dibromessigsäure und Bromwasserstoff:



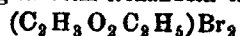
Steiner erhielt neben seinem Pentabromessigsäure-Aethyläther noch Methylbromür, Bromessigsäure und Bromwasserstoff.

Alle drei genannten Chemiker operirten bei Temperaturen von  $120-160^\circ$ .

In der Kälte bildet Brom mit Essigsäure-Aethyläther nur ein Additionsprodukt<sup>5)</sup>:



Diese Verbindung geht beim Behandeln im trocknen Luftstrome in



über. Wird letztere Verbindung auf  $140-150^\circ$  erhitzt, so zersetzt sie sich in Bromäthyl, Bromessigsäure und Bromwasserstoff.

Von gechlorten Essigsäure-Methyläthern sind durch directe Einwirkung von Chlor erhalten worden:

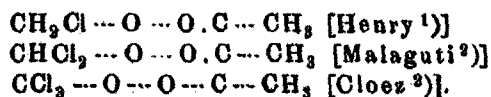
<sup>1)</sup> Malaguti, Ann. de Chim. et de Phys. [2], 20, 307; [3], XVI, 258. Leblanc, ibid. [3], XVI, 197. Cloez, ibid. [3], XVII, 304.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 508.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 56, 707.

<sup>4)</sup> Diese Berichte III, 386.

<sup>5)</sup> Schützenberger, Bull. Soc. Chim. 19, 147; diese Berichte VI, 71.

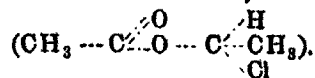


Einen Perchloroessigsäuremethyläther hat Cloez<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Chlor auf citronensaure Alkalien erhalten.

Brom wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Essigsäure-Methyläther nicht ein (E. Grimaux<sup>4)</sup>); bei höherer Temperatur entstehen Methylbromür und gebromte Essigsäuren.

Ein Pentabrommethylacetat, das Bromoxaform Cahours', entsteht bei Einwirkung von Brom auf die Citrate von K, Na, Ba (Cloe z<sup>5)</sup>).

Zu einem zweifach gebromten Essigsäure-Aethyläther, der beide Bromatome im Aethylreste enthält, gelangt man verhältnissmässig leicht durch Einwirkung von Brom auf das Aethylidenchlorüracetat



Voraussichtlich wird sich die ganze Reihe der gebromten Essigäther so darstellen lassen.

In der Kälte und bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Brom auf das Aethylidenchlorüracetat so gut als nicht ein. Fügt man jedoch tropfenweise Brom zu in einer Kochsalzlösung auf ca. 100–103° erwärmtem Aethylidenchlorüracetat, so wird es leicht unter Entwicklung von BrH und ClH aufgenommen. Das Reactionsprodukt stellt nach dem Erkalten eine ölige, gelbliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit dar. Es ist unlöslich in kaltem Wasser und zersetzt sich damit erst nach stundenlangem Stehen. Durch kochendes Wasser wird es schnell unter vollständigem Gelöstwerden und Auftreten von Crotonaldehydgeruch zersetzt.

Das Produkt wurde zur Entfernung überschüssigen Broms, absorbirter BrH und ClH mit schwach alkalisch gemachtem, eiskaltem Wasser kurze Zeit in Berührung gelassen, mit eiskaltem Wasser schnell gewaschen und nach dem Trocknen mit CaCl<sub>2</sub> unter vermindertem Luftdrucke fractionirt destillirt.

(Unter gewöhnlichem Luftdruck, wobei der grösste Theil zwischen 180–240° übergeht, lässt es sich nicht unzersetzt destilliren.)

Es liess sich ein zwischen 130–135°, (bei einer Hg-Höhe von ca. 350–370 Mm.) constant siedender Theil isoliren. Derselbe beträgt nahezu  $\frac{3}{4}$  des Rohproduktes.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 740.

<sup>2)</sup> Annalen der Chemie 32, 89.

<sup>3)</sup> Ann. de Chim. et Phys. [3], XVII, 297, 311.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 79, 1442; Bull. soc. Chim. 22, 22.

<sup>5)</sup> Rép. Chim. pure 1862, 127.

Diese Fraction stellte eine ölige, an der Luft stark rauchende, farblose Flüssigkeit dar. Sie besitzt dasselbe Lichtbrechungsvermögen wie Natronglas; ein eingetauchter Glasstab wird unsichtbar.

Ihr spec. Gewicht, bezogen auf Wasser von 17°, beträgt:

$$= \frac{1.7920}{0.9130} = 1.962.$$

Das Produkt erwies sich durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure und  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  als chlorfrei. Ausserdem ergab sich die Abwesenheit des Chlors aus einer indirecten Brombestimmung: 0.3472 Gr. geschmolzenes Silberhaloïd, erhalten durch Zersetzen der Substanz mit  $\text{NO}_3\text{H}$  und  $\text{NO}_3\text{Ag}$  im Rohr, ergaben nach Ueberleiten von Chlor bis zum constanten Gewicht: 0.2582 Gr.  $\text{AgCl}$ ; folglich enthält das Silberhaloïd:  $0.089 \cdot 4.227 = 0.3764$  Gr.  $\text{AgBr}$ .

Die Verbrennung mit chromsaurem Blei lieferte folgende Resultate:

I. 0.2572 Gr. Substanz gaben:

$$0.1819 \text{ CO}_2 = 0.0496 \text{ C} = 19.29 \text{ pCt. C.}$$

$$0.0737 \text{ H}_2\text{O} = 0.00819 \text{ H} = 3.18 \text{ pCt. H.}$$

II. 0.2697 Gr. Substanz gaben:

$$0.1912 \text{ CO}_2 = 0.0521 \text{ C} = 19.31 \text{ pCt. C.}$$

$$0.0734 \text{ H}_2\text{O} = 0.0081 \text{ H} = 3.002 \text{ pCt. H.}$$

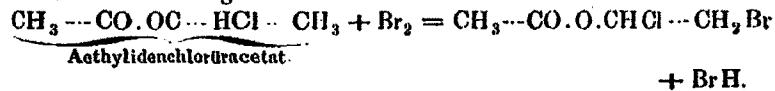
Eine directe Brombestimmung durch Verbrennen mit  $\text{CaO}$  (beim Erhitzen mit  $\text{NO}_3\text{H}$  und  $\text{NO}_3\text{Ag}$  im Rohr auf 180–200° wurden zu niedrige Zahlen erhalten) ergab:

$$0.2363 \text{ Gr. Substanz, } 0.3645 \text{ Gr. AgBr} = 0.1551 \text{ Gr. Br} \\ = 65.63 \text{ pCt. Br.}$$

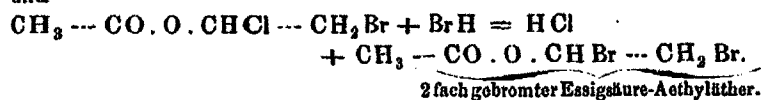
Der Körper ist sonach ein zweifach gebromter Essigsäure-Aethyläther:

	$\text{CH}_3 \text{--- CO. OCHBr --- CH}_2 \text{ Br.}$	
	Verlangt.	Gefunden.
C	19.51	19.29 19.31
H	2.44	3.18 3.002
Br	65.04	65.63 —
O	13.01	— —
	100.00	

Dass die Brom- und Wasserstoffzahlen etwas zu hoch ausgefallen, ist wohl nur absorbirter  $\text{BrH}$ , deren vollständige Entfernung sich nicht erreichen lässt, zuzuschreiben. Die Bildung des Körpers erfolgt gemäss der Gleichung:



und





Die Anwesenheit einer unveränderten Acetylgruppe in dem Körper folgt aus seinem Verhalten gegen Wasser; ebenso die der Gruppe  $\text{--- O} \cdot \text{CHBr} \text{--- CH}_2 \cdot \text{Br}$ . Wie erwähnt, löst sich der Körper beim Kochen mit Wasser in letzterem vollständig auf. — Operirt man an einem an seinem freien Ende mit Absorptionsapparaten versehenen, umgekehrten Kühler, so lassen sich in dem Absorptionswasser geringe Spuren von Aldehyd nachweisen.

Der Kolbeninhalt besteht nach Ablauf der Reaction aus einer wässrigen Lösung von Essigsäure, Bromwasserstoff und Crotonaldehyd. Von der Anwesenheit des Letzteren kann man sich durch Destillation der wässrigen Flüssigkeit und die Silberreaction, sowie auch durch den schwer zu verkennenden, penetranten Geruch überzeugen.

Der über  $100^\circ$  siedende Antheil der wässrigen Flüssigkeit wurde zur Entfernung der grössten Menge des Crotonaldehyds kurze Zeit im Wasserbade erwärmt, sodann mit einem Ueberschuss von  $\text{Ag}(\text{OH})$  versetzt, zum Kochen erhitzt und heiss filtrirt. Im Filtrate liess sich durch Kochen mit rauchender  $\text{NO}_3\text{H}$  und  $\text{AgNO}_3$  keine Spur Brom nachweisen. Es waren somit keine gebromten Essigsäuren gebildet worden.

Mit dem Erkalten des Filtrats krystallisirt eine bedeutende Menge eines  $\text{Ag}$ -Salzes heraus, das sich schon durch sein Aeusseres als essigsaures Silber erkennen liess, welche Vermuthung durch die  $\text{Ag}$ -Bestimmung in dem umkrystallisirten, mit kaltem Wasser gewaschenen und über Schwefelsäure getrockneten Silbersalze bestätigt wurde:

0.120 Gr.  $\text{Ag}$ -Salz hinterliessen beim Verbrennen 0.0774 Gr.  $\text{Ag}$  = 64.5 pCt.  $\text{Ag}$ .

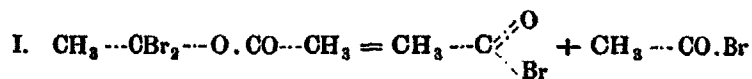
Das essigsaure Silber verlangt 64.67 pCt.  $\text{Ag}$ .

Hieraus folgt, dass der Körper eine unveränderte Acetylgruppe enthalten muss.

Von den beiden Bromatomen muss sich eines sicher an Stelle des ursprünglich vorhandenen Chloratoms befinden. Nimmt man an, dass sich das zweite Bromatom an demselben Kohlenstoffatom befände, dem Körper also die Constitution:



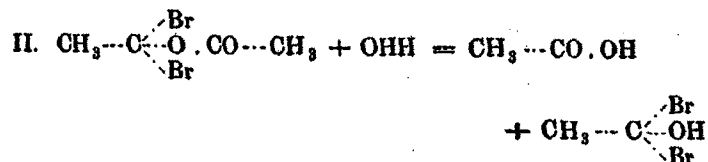
zukäme, so könnte bei der Zersetzung mit Wasser nur Essigsäure und  $\text{BrH}$  entstehen, wie dies aus folgenden Schemas ersichtlich sein wird:



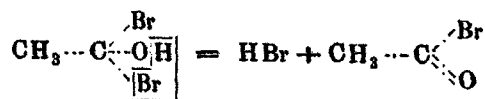
Acetylbromür.

und

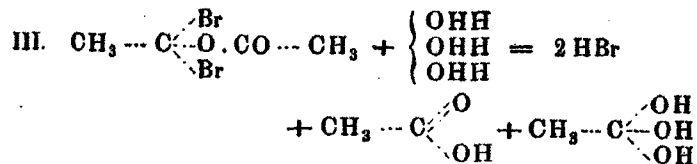
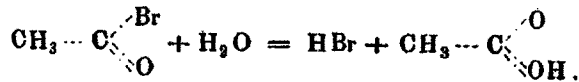




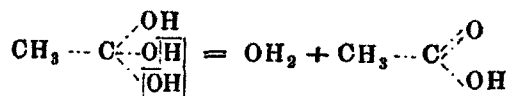
und



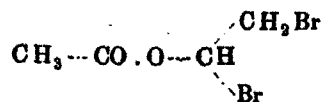
und



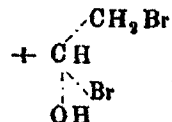
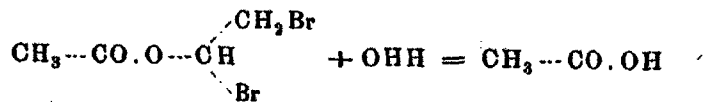
und



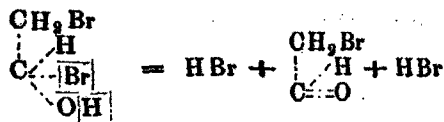
Die Entstehung von Crotonaldehyd, ansser Essigsäure und Bromwasserstoff, spricht entschieden für die Anwesenheit der Elemente der Aldehydgruppe in dem Körper; das zweite Bromatom muss sich daher nothwendig im  $\cdots\text{CH}_3\cdots$  der Aethylgruppe befinden. Dem Körper kommt demnach die Constitution



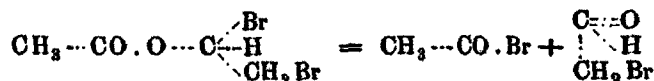
zu und der Bildung des Crotonaldehyds bei der Zersetzung muss diejenige des Monobromaldehyds vorhergehen:



und



oder



und

**Einwirkung von Chlor auf das Aethylidenchlorüracetat.**

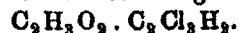
Das Aethylidenchlorüracetat wird weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei Temperaturen von 100—120° merklich von Chlor angegriffen. Mit Jod versetzt, nimmt es dagegen bei 120° 2 Atome Chlor auf. Das erhaltene jodhaltige Produkt wurde in ähnlicher Weise, wie die Dibromverbindung, behandelt. Es lässt sich, wie jene, unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliren. Der grösste Theil geht hierbei zwischen 250—280° über. Das bei dieser Temperatur Uebergegangene wurde zur Entfernung leicht flüchtigerer Zersetzungsprodukte einige Stunden lang unter beständigem Durchleiten eines CO<sub>2</sub>-Stromes im Wasserbade erwärmt. So behandelt, stellt es eine an der Luft stark rauchende, fast farblose, syrupförmige Flüssigkeit dar.

Ich habe mich damit begnügt, eine Chlorbestimmung auszuführen:

0.4524 Gr. Substanz gaben:

1.0252 AgCl = 0.2536 Cl = 56.05 pCt. Cl.

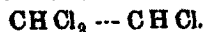
Der Körper ist sonach ein dreifach gechlorter Essigäther:



Dieser verlangt: 55.61 pCt. Cl.

Unter seinen Zersetzungsprodukten, beim Kochen mit Wasser, lassen sich reichliche Mengen von Essigsäure nachweisen; die übrigen Zersetzungsprodukte habe ich noch nicht näher untersucht. Das Auftreten von Essigsäure spricht für die Anwesenheit einer unveränderten Acetylgruppe.

Die Vertheilung der Chloratome in der Aethylgruppe kann, infolge der beim Dibromprodukte gemachten Erfahrungen, wohl kaum eine andere als die folgende sein:



Dem Körper würde demnach als Constitution:



zukommen.

Ich beabsichtige womöglich die ganze Reihe der gebromten Essig-  
äther darzustellen und ihre Eigenschaften näher zu studiren.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

504. Fr. Kessel: Berichtigung.

(Eingegangen am 20. November.)

In meine Mittheilung: „Beitrag zur Kenntniss der Doppelsalze  
des unterschwefligsauren Kupferoxyduls“ (diese Berichte X, 1677)  
haben sich theils durch eigenes Verschulden, theils als Druckfehler,  
einige Fehler eingeschlichen, die ich hiermit zu berichtigen für meine  
Pflicht erachte.

Das Atomverhältniss (Seite 1679) zwischen Na, Cu und S in  
dem bei  $-10^{\circ}$  dargestellten gelben Salze stellt sich (berechnet auf  
wasserfreies Salz) nicht wie daselbst angegeben 4:4:4, sondern nahezu  
Na:Cu:S = 4:1:4, wie dies leicht aus den gefundenen Mengen  
zu ersehen ist.

In dem daraus, durch Behandeln mit Salzsäure, erhaltenen weissen  
Salz berechnet sich aus den gefundenen Mengen das Atomverhältniss  
zwischen Na, Cu und S zu 0.88:0.298:0.867 oder nahezu Na:Cu:S  
= 0.9:0.3:0.9 = 3:1:3.

Es muss sonach:

1 Mol. des gelben Salzes . . . . .	= 4Na . 1. Cu . 4. S
beim Uebergang in das weisse Salz . . .	= 3Na . 1. Cu . 3. S
verloren haben . . . . .	= 1Na — 1. S

und nicht, wie auf Seite 1680 fälschlich angegeben ist, 11 Na und  
11 S auf 3 Mol. wasserfreies, gelbes Salz.

Ferner ist Seite 1678, Zeile 8 von unten, bei den analytischen  
Resultaten zu setzen  $\text{OH}_2$  statt Br.

Auf Seite 1680, Zeile 13 von oben endlich ist zu lesen: „da auch  
kein Chlorkupfer gebildet wurde“ statt „die auch beim Chlorkupfer  
gebildet wurde“.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

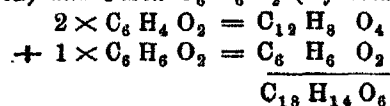
505. C. Liebermann: Zur Formel des Chinhydrons.

(Eingegangen am 16. November.)

In No. 16 dieser Berichte verwahrt sich Hr. Wichelhaus gegen  
meine Widerlegung seiner Chinhydronformel  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , indem er  
zwar die Richtigkeit meiner Versuchsergebnisse annimmt, dieselben je-  
doch „nur als einen willkommenen Beleg“ für seine Auffassung an-

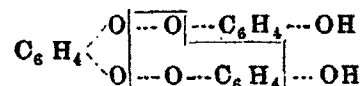
sieht. Mir ist eine derartige Deutung meiner Versuche unverständlich, sie zwingt mich noch einmal auf diese Angelegenheit zurückzukommen.

Zunächst soll ich Herrn Wichelhaus das Umgekehrte des von ihm Behaupteten unterschieben, indem ich annehme, dass nach seiner Formel das Chinhydrone eine Verbindung von 2 Mol. Chinon mit 1 Mol. Hydrochinon sei, während er es sich „aus 1 Mol. Chinon und 1 Mol. Hydrochinon zusammengesetzt“ denkt. In dieser Hinsicht muss ich jedoch bei meiner früheren Behauptung stehen bleiben, dass nämlich eine Verbindung, welche durch directe Addition von  $C_6H_4O_2$  und  $C_6H_8O_2$  entsteht, wenn sie wirklich die von Wichelhaus aufgestellte Formel  $C_{18}H_{14}O_6$  besitzt, nur bestehen kann aus 2 Mol.  $C_6H_4O_2$  (Chinon) und 1 Mol.  $C_6H_8O_2$  (Hydrochinon) weil



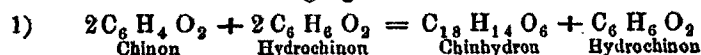
gibt.

Und ferner zeigt die Theilung der Wichelhaus'schen Constitutionsformel des Chinhydrone:



(durch die feinen Linien), dass damit eine additionelle Verbindung von 2 Mol. Chinon und 1 Mol. Hydrochinon ausgedrückt wird.

Hr. Wichelhaus nimmt allerdings die Bildung von Chinhydrone scheinbar nicht einfach als Addition von Chinon und Hydrochinon an, sondern stellt für diesen Vorgang die Formel:



auf, welche gleichzeitig zeigen soll, dass das Resultat meiner Versuche, nämlich der Verbrauch gleicher Moleküle Chinon und Hydrochinon zur Bildung von Chinhydrone auch noch für seine Chinhydroneformel gilt.

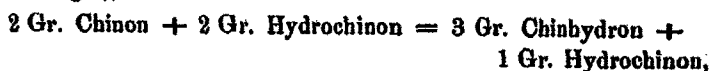
Diese Gleichung ist nun aber, wenigstens als chemische Umsetzungs-gleichung, ungenau, weil sie auf beiden Seiten die nämliche Substanz (Hydrochinon) enthält, welche demnach in der Reaction nicht gänzlich aufgebraucht ist. Diese Gleichung lautet richtig geschrieben, indem jederseits 1 Mol. Hydrochinon fortfällt:



wodurch sie ganz auf meine Auseinandersetzung von dem qualitativen und quantitativen Vorgang, wie er nach Wichelhaus' Formel  $C_{18}H_{14}O_6$  stattfinden sollte, herauskommt.

Experimentell habe ich in meiner vorigen Abhandlung gezeigt, dass diese Gleichungen nicht bestehen und deshalb Wichelhaus'

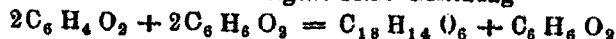
Formel unrichtig ist. In Gewichtsmengen übertragen, besagt nämlich Gleichung 1), dass



während ich in den Versuchen 1—3 nachwies, dass trotz mangelhafter Unlöslichkeit des Chinhydrone stets mehr als die so verlangte Menge, nämlich im Mittel 3.48 Gr. Chinhydrone erhalten wurden und kein überschüssiges Hydrochinon vorhanden war<sup>1)</sup>. Wäre wirklich, Wichelhaus' Formel entsprechend, überschüssiges Hydrochinon vorhanden, so müsste auch eine Vermehrung der ursprünglichen Chinonmenge eine bedeutende Steigerung der Chinhydroneausbeute herbeiführen, d. h. nach der richtig gestellten Gleichung 2):

2 Gr. Chinon + 1 Gr. Hydrochinon = 3 Gr. Chinhydrone  
ergeben, was nach meinen Versuchen 4—6 durchaus nicht der Fall ist.

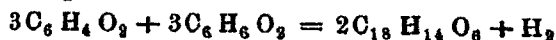
Hr. Wichelhaus will übrigens seine Gleichung



so verstanden wissen, dass das auf der rechten Seite der Gleichung neben Chinhydrone überschüssig angenommene Hydrochinon nur als kürzester Ausdruck eines Redactionsprodukts stehe, das thatsächlich zum Theil Chinhydrone sei und dessen Menge, meinen Versuchen entsprechend, vermehre. Eine solche Bildung von Chinhydrone aus Hydrochinon liesse sich nur auf Kosten einer anderen davon reducirten Verbindung oder wenn eine solche, wie hier, nicht vorhanden ist, unter Wasserstoffentwicklung denken:



oder auch mit Berücksichtigung der von mir ermittelten Mengenverhältnisse von Chinon, Hydrochinon und entstandenem Chinhydrone nach Gleichung:



Durch einen besonderen Versuch, in dem gleiche Gewichte Chinon und Hydrochinon in wässriger Lösung über Quecksilber gemischt wurden, habe ich mich überzeugt, dass, wie vorauszusehen war, dabei keine Spur Wasserstoff frei wird. Die angewandte Menge hätte, obiger Gleichung nach, 33 Cc. H geben müssen.

<sup>1)</sup> Selbatverständlich habe ich mich durch Controlle überzeugt, dass Hydrochinon für sich unter den Bedingungen meiner Versuche nicht wesentlich verändert wird.

## 506. R. Nietzki: Zur Kenntniss der Chinhydrone.

(Eingegangen am 23. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Die von Hrn. Liebermann vor Kurzem<sup>1)</sup> publicirten Versuche zur Feststellung der Chinhydroneformel waren insofern für mich von hohem Interesse, als ich zur Zeit damit beschäftigt war, einige dem Chinhydrone analoge Produkte aus der Toluolreihe zu untersuchen.

Da nun die Zusammensetzung des Chinhydrone für alle diese Körper massgebend sein dürfte, stellte ich einige Versuche an, deren Resultate für die Entscheidung dieser Frage vielleicht nicht ganz unwichtig sind.

Bei früheren Versuchen, welche den Zweck hatten, für die Darstellung von Chinon und Toluchinon eine ergiebige Darstellungsmethode zu finden, war es mir häufig um eine quantitative Bestimmung dieser Körper in wässrigen Lösungen zu thun.

Vorausgesetzt nun, dass die Chinone durch schweflige Säure glatt in Hydrochinone übergeführt und diese zu Schwefelsäure oxydirt wird, hat man nur nöthig die Menge der gebrauchten schwefligen oder der gebildeten Schwefelsäure zu bestimmen, um daraus die des vorhandenen Chinons berechnen zu können. Da, wie ich mich überzeugt habe, freies Jod auf das gebildete Hydrochinon ohne Einfluss ist, indem eine durch einen Tropfen Jodstärke gebläute Lösung desselben stundenlang ihre Farbe behält, so kann man einfach eine titrirte Schwefligsäurelösung hinzufügen und den Ueberschuss mit Jodlösung zurückmessen.

Dabei sind natürlich die von Bunsen für dieses Titrirverfahren gegebenen Concentrationsverhältnisse einzuhalten.

Die nachstehenden Versuche zeigen nun, dass die Oxydation der schwefligen Säure durch Chinon ebenso glatt geht wie durch Jod, Chromsäure u. s. w. Die abgewogenen Mengen des sublimirten und darauf geschmolzenen Chinons wurden in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben mit einem Ueberschuss der titrirten Schwefligsäurelösung übergossen, gut verstopft und nach vollständiger Lösung unter Zusatz von Stärkekleister mit  $\frac{1}{10}$  Jodlösung zur Blaufärbung titrirt.

Versuch	abgewogene Chinonmenge Gr.	zugefügte H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> -Lös. Cc.	die zugefügte H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> -Lös. entsprach Cc. $\frac{1}{10}$ J	zum Zurück- titriren vor- brauchte $\frac{1}{10}$ J- Lösung Cc.	gefundene Chinonmenge Gr.
1	0.0705	200	22.4	9.2	0.0712
2	0.1467	300	33.6	6.2	0.1479
3	0.1115	200	22.4	1.0	0.1155
4	0.1460	300	33.6	6.3	0.1474
5	0.1811	400	44.2	10.5	0.1819

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1614.

Die Brauchbarkeit dieses Titrirverfahrens giebt nun ein einfaches Mittel an die Hand, um über die Formel des Chinhydrons ins Klare zu kommen.

Vergleicht man die alte Wöhler'sche Formel mit der Wichelhaus'schen, so findet man, dass sie sich nur in dem relativen Wasserstoffgehalt davon unterscheidet.

Um einen besseren Ueberblick zu gestatten, will ich für vorliegenden Zweck  $C_{18}H_{10}O_4$  in  $C_{18}H_{15}O_6$  umändern. Dieser Ausdruck unterscheidet sich von der Wichelhaus'schen Formel  $C_{18}H_{14}O_6$  um den Mehrgehalt von 1 H.

Chinhydron muss nun durch  $H_2SO_3$  ebenso glatt reducirt werden wie Chinon, denn es tritt bei Reduction des letzteren als Zwischenprodukt auf.

Die Formel  $C_{18}H_{14}O_6$  hat nun 4, die Formel  $C_{18}H_{15}O_6$  nur 3 Wasserstoffatome nöthig, um in  $C_{18}H_{18}O_6 = 3 C_6H_6O_2$  überzugehen, und die für diese Ueberführung verbrauchte Schwefligsäuremenge muss daher nothwendig in demselben Verhältniss stehen.

Die letzte Colonne der nachstehenden Zahlentabelle giebt nun das durch den Versuch ermittelte Verhältniss der addirten Wasserstoffmenge zu dem für beide Formeln fast gleichen Molekulargewicht ( $C_{18}H_{14}O_6 = 326$ ,  $C_{18}H_{15}O_6 = 326$ ) an.

Ueber Schwefelsäure im Vacuum getrocknetes Chinhydron wurde in gleicher Weise wie oben das Chinon behandelt.

Versuch	angewandte Substanz Gr.	angewandte $H_2SO_3$ -Lös. Cc.	die angew. $H_2SO_3$ -Lös. entsprach $\frac{1}{10}$ J-Lös. Cc.	zum Zurücktitriren gebrachte $\frac{1}{10}$ J-Lösung Cc.	Verhältniss der addirten H-Menge zum Molekül des Chinhydrons
1	0.1800	200	22.4	6.2	2.94
2	0.2013	200	22.2	3.7	3.03
3	0.2005	200	22.1	3.7	3.003
4	0.2730	300	33.15	7.85	3.03
5	0.1965	200	22.1	4.0	3.01
6	0.2055	200	22.1	3.0	3.03
7	0.2250	200	24.2	3.2	3.05
8	0.1495	125	15.1	1.4	2.99

Dieses Verhältniss kommt nun der für die Formel  $C_{18}H_{15}O_6$  verlangten Zahl 3 so nahe, dass die Formel  $C_{18}H_{14}O_6$ , welche 4 verlangt, kaum noch zu halten sein dürfte.

Für die Formel  $C_{18}H_{14}O_6$  hätte  $\frac{1}{3}$  mehr an  $H_2SO_3$  verbraucht werden müssen. Die verbrauchte Menge der letzteren entsprach beispielsweise bei Versuch 1 16.2 Cc.  $\frac{1}{10}$  Jodlösung. Für die Formel  $C_{18}H_{15}O_6$  hätte sie 22 Cc. entsprechen müssen.

Ich bin hier also zu demselben Resultate gelangt, welches Hr. Liebermann auf einem ganz anderen Wege erhalten hat, und



es muss daher wohl die alte Wöhler'sche Formel  $C_{12}H_{10}O_4$  trotz der schönen Analogieen, welche die Wichelhaus'sche in den Phenoquinonen findet, restituirt werden.

Das Toluchinhydron, welches ich früher flüchtig beschrieb<sup>1)</sup>, eignet sich wenig für obige Versuche, weil es sich wegen seiner leichten Löslichkeit schwierig reinigen lässt. Es scheidet sich niemals aus der vermischten wässrigen Lösung seiner Componenten aus, ein Umstand, der zur Unterscheidung des Toluchinons vom Chinon benutzt werden kann.

Mischt man wässrige Lösungen von Toluchinon und gewöhnlichem Hydrochinon, andererseits von gewöhnlichem Chinon und Hydrotoluchinon, so werden Körper erhalten, deren Untersuchung, sowie die der Toluchinonderivate überhaupt ich mir vorbehalte. Ich benutze diese Gelegenheit, um über das kürzlich mitgetheilte Darstellungsverfahren der Hydrochinone einiges zu berichtigen.

Ich gab dort die Ausbeute an Hydrochinon aus Anilin auf 16 bis 18 pCt. an. Ich hatte meine Aufmerksamkeit damals hauptsächlich auf die Darstellung von Hydrotoluchinon gewendet. In der That erhält man von diesem selten mehr als die obige Menge, besonders wenn das Orthotoluidin nicht frei von der Paraverbindung ist. In letzter Zeit ist es mir jedoch gelungen, die Ausbeute an Hydrochinon aus Anilin auf mehr als das Doppelte dieser Zahl zu steigern.

Es wurde zu diesem Zweck 1 Th. Anilin in 8 Th. Schwefelsäure und 15 Th. Wasser gelöst und nach und nach unter Umschütteln  $3\frac{1}{2}$  Th. gepulverten Kaliumbichromats hinzugefügt. Man kühlt im Nothfall etwas ab, gewöhnlich ist dieses jedoch kaum nöthig. Nach beendigter Reaction wird ein Ueberschuss von  $SO_2$  eingeleitet, filtrirt und mit Aether ausgeschüttelt. 30 Gr. Anilin gaben 12 Gr. einer Krystallmasse, aus welcher durch Umkrystallisiren aus Toluol 10 Gr. fast reines Hydrochinon resultirten.

Das Hydrochinon dürfte hierdurch zu einem leicht und in jeder Quantität zu beschaffenden Material werden.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

#### 507. H. Wichelhaus: Zur Chinhydron-Formel.

Da die Discussion über meine Chinhydron-Formel weiter geht, so dürfte es richtig sein, dass ich zunächst einmal blos mit Worten ausdrücke, was ich mit Hilfe von Formeln genügend klar dargestellt zu haben glaubte.

Nach meiner Meinung sind Phenoquinon, Chinhydron und Pyrogallochinon Körper, welche dadurch entstehen, dass je ein Molekül

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 834.

Chinon 2 Atome Wasserstoff von je zwei Molekülen Phenol, Hydrochinon, Pyrogallussäure abstösst und sich mit den dadurch frei gewordenen Affinitäten der betreffenden Hydroxyl-Sauerstoff-Atome durch seine eigenen Sauerstoff-Atome verbindet. Die abgestossenen Wasserstoff-Atome werden dabei nicht frei, weil sie in dem Gemenge reducirbare Substanzen (Chinon, Chinhydrin p. p.) vorfinden, sondern vereinigen sich mit diesen, und zwar bleibt dies auch der letzten Spur von Wasserstoff unbenommen.

Damit überlasse ich es dem Urtheil der Fachgenossen, zu entscheiden, ob meine frühere Ausdruckweise undeutlich war oder ob ausnahmsweise Hr. Liebermann dieselbe nicht verstanden hat.

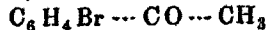
Die Frage der Haltbarkeit oder Unhaltbarkeit meiner Auffassung wird dadurch eigentlich noch nicht berührt. Doch brauche ich wohl kaum mehr zu erörtern, weshalb die Mittheilung von Hrn. Liebermann, dass bei dem Prozesse kein freier Wasserstoff nachzuweisen sei, für mich ebenso wenig Auffallendes hat, als die von demselben Forscher dargelegte und von mir erklärte Zweckmässigkeit der Anwendung von 1 Mol. Chinon auf 1 Mol. Hydrochinon.

Anders ist es mit den Versuchen des Hrn. Nietzki; dieselben scheinen mir so geeignet, die Frage zu entscheiden, dass ich nur wünsche, sie zu wiederholen und namentlich zu erweitern. Letzteres scheint mir um so mehr Pflicht zu sein, als die ganze Sache inzwischen wohl allgemeineres Interesse erregt hat.

#### 508. Hermann Hunnius: Ueber Acetophenonderivate.

(Vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Um Aufschluss über Emmerling und Engler's<sup>1)</sup> streitige Indigosynthese zu erlangen schien es wünschenswerth, die Modification des Nitroacetophenons in grösserer Menge zu beschaffen, von der aus die genannten Autoren den Indigo dargestellt zu haben meinen. Bekanntlich entsteht dieses Nitroacetophenon nur in sehr kleiner Menge neben dem zu dieser Reaction unfähigen Isomeren. Hr. Prof. Liebermann schlug mir deshalb vor, zuerst Brom in den Benzolkern des Acetophenons einzuführen, um bei darauffolgender Nitrirung die Nitrogruppe womöglich an die Orthostelle zu bringen. Schon Emmerling und Engler<sup>2)</sup> haben ein Bromacetophenon

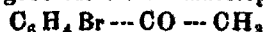


beschrieben, welches sie durch directe Einwirkung von Brom auf Acetophenon erhielten. Ich habe sehr leicht und glatt eine Verbindung

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 885.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IV, 148.

derselben Zusammensetzung durch Zutropfen der berechneten Brommenge zu einer Lösung von Acetophenon in Schwefelkohlenstoff darstellen können, deren charakteristische Eigenschaften mit den von Emmerling und Engler für ihr Bromacetophenon



angegebenen übereinstimmten, und, da Emmerling und Engler ihr Produkt zu Brombenzoesäure oxydirt haben wollen, annehmen liessen, dass das Brom in den Benzolkern eingetreten sei. Von dieser Verbindung gelangte ich durch Nitriren zu einem Bromnitroacetophenon, welches bei der Reduction mittelst Zink und Salzsäure sein Brom verlor und in Amidoacetophenon überging. Als ich nun aber, um die Stellung des Broms und der Nitrogruppe in dem Bromnitroacetophenon kennen zu lernen, dasselbe der Oxydation unterwarf, wurde auch hier das Brom entfernt und ich erhielt statt einer Bromnitro- nur eine Nitrobenzoesäure. Aus diesem Verhalten musste man schliessen, dass der Erwartung entgegen das Brom des Bromnitroacetophenons und demzufolge auch das Brom meines Bromacetophenons nicht im Benzolkern, sondern in der Methylgruppe sich befinde. Die Oxydation meines Bromacetophenons, welche nur Benzoesäure lieferte, bestätigte sofort diese Schlussfolgerung. Da somit das Brom nicht in den Benzolkern eingetreten war, so war die Lösung der gestellten Aufgabe die Nitrogruppe in die Orthostellung mittelst dieser Verbindung einzuführen nicht mehr zu erwarten, und musste aufgegeben werden. Es wurden jedoch zur Bestätigung der Stellung des Broms in meinem Bromacetophenon einige weitere Versuche angestellt, welche zeigten, dass diese sehr leicht und glatt entstehende Verbindung einen neuen sehr geeigneten Ausgangspunkt zur Darstellung des von Graebe zuerst aufgefundenen Acetylbenzolalkohols (Acetophenonalkohols) und seiner Derivate bildet, und dass man auf diesem Wege auch zu der vor Kurzem entdeckten Benzoylameisensäure gelangen wird. Die bisher in dieser Hinsicht gewonnenen Resultate theile ich im Folgenden mit, weil von anderer Seite Versuche in ähnlicher Richtung (siehe Thörner, Annalen Bd. 189, S. 83) kürzlich mehrfach veröffentlicht worden sind.

Acetophenonbromür.  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_2\text{Br}$  entsteht bei allmählicher Einwirkung von 1 Molekül Brom auf 1 Molekül Acetophenon, das in Schwefelkohlenstoff gelöst ist. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes erscheint es meistens als eine dunkle Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit erstarrt, seltener sofort in braun gefärbten Krystallen. Durch Abpressen zwischen Fliesspapier erhält man die Krystalle fast vollkommen rein. In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform ist das Acetophenonbromür sehr leicht löslich; Wasser greift es selbst in der Siedehitze nicht an. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen rhombischen Prismen und besitzt ein ausser-

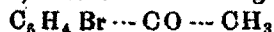
ordentliches Krystallisationsvermögen. Es wurden Krystalle bis zwei Zoll Grösse erhalten. Es schmilzt bei 50°. Sein Dampf reizt die Augen auf's heftigste zu Thränen. Die Analysen ergaben:

	Gefunden.	Berechnet.
Br	40.16 pCt.	40.20 pCt.
-	40.07 -	-

Den Schmelzpunkt 50° und die thränenreizende Wirkung geben auch Emmerling und Engler von ihrem Produkte



an, während sie die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \dots \text{CO} \dots \text{CH}_2\text{Br}$  als eine nicht rein erhaltene, syrupartige, erst nach längerem Stehen erstarrende Masse beschreiben. Offenbar ist die von mir erhaltene Verbindung mit derjenigen identisch, welche Emmerling und Engler als



bezeichnen. Diese Verbindung hat jedoch, wie bereits oben angedeutet, eine andere Constitution. Kocht man nämlich Acetophenonbromür mit einer verdünnten Permanganatlösung kurze Zeit am Rückflusskühler, so geht es sehr leicht in reine Benzoesäure über. Festgestellt wurde diese durch ihre Eigenschaften und eine Analyse.

	Gefunden.	Berechnet.
C	68.74 pCt.	68.85 pCt.
H	5.01 -	4.92 -

Brombenzoesäure trat bei der Oxydation nicht auf.

Wenn Emmerling und Engler gerade aus dieser Verbindung Brombenzoesäure, aus dem schwer zu reinigenden Isomeren dagegen Benzoesäure erhalten zu haben angeben, so scheint hier eine Verwechslung beider Substanzen bei der Beschreibung vorzuliegen. Bei einer Wiederholung des von Emmerling und Engler angegebenen Verfahrens wurde bei vorsichtigem Zufließen des Broms mittelst capillarem Heber auch fast nur mein Acetophenonbromür erhalten. Die Uebereinstimmung wurde durch Schmelzpunkt, Löslichkeit, Krystallisationsart und Oxydation zu Benzoesäure festgestellt.

Nitroacetophenonbromür  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \dots \text{CO} \dots \text{CH}_2\text{Br}$ . Die Nitrierung des Acetophenonbromürs bietet keinerlei Schwierigkeiten. Nitroacetophenonbromür entsteht bei langsamem Eintragen von Acetophenonbromür in rauchende Salpetersäure unter Abkühlung. Die Flüssigkeit wird alsdann in dünnem Strahl in kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein krystallinischer weisser Körper ausscheidet, der mit Wasser und kohlensaurem Natron gewaschen ward. Nach dem Abpressen lässt er sich leicht aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren. Man erhält alsdann kleine Nadeln, welche bei 96° schmelzen. Sie lösen sich in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Aether und nicht in Wasser. Die Analyse ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
Br	32.74 pCt.	32.78 pCt.
N	5.84 -	5.73 -

Amidoacetophenon  $C_6H_4NH_2 \dots CO \dots CH_3$  wird erhalten durch Reduction des Nitroacetophenonbromürs mittelst Zink und Salzsäure. Suspendirt man in einer Lösung von Nitroacetophenonbromür in seinem zehnfachen Gewicht verdünnten Alkohols, Zink und lässt nach und nach mässig concentrirte Salzsäure zufließen, so verläuft die Reaction in befriedigender Weise. Nach 8—10 stündiger Einwirkung der Salzsäure ist die Umwandlung beendet, was man leicht daran erkennt, dass eine Probe der Flüssigkeit nach dem Verdunsten des Alkohols durch Wasser nicht mehr getrübt wird. Um die freie Base zu gewinnen, versetzt man die von Alkohol befreite wässrige Lösung mit Natronlauge im Ueberschuss, bis das ausgeschiedene Zinkoxyd sich wieder gelöst hat, und schüttelt mit Aether aus. Man erhält so die Base in schwach gelb gefärbten Krystallschuppen, die behufs weiterer Reinigung in das salzsaure Salz übergeführt wurden.

Das salzsaure Salz krystallisirt in grossen, farblosen Nadeln, die sich im Dunkeln unverändert erhalten; bei Einwirkung der Luft und des Lichtes nehmen sie eine braune Färbung an. Es ist in Wasser sehr leicht löslich. Bei 100° getrocknet hat es die Zusammensetzung:

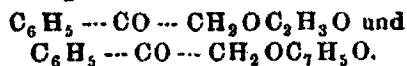
	Gefunden.	Berechnet.
$C_6H_4NH_2 \dots CO \dots CH_3, HCl$		
Cl	20.36 pCt.	20.69 pCt.

Metanitrobenzoësäure wurde aus Nitroacetophenonbromür durch Oxydation mit einer verdünnten Lösung von Permanganat erhalten. Die Lösung enthielt auf 1 Gewichtstheil Kaliumpermanganat 20—25 Gewichtstheile Wasser. Erkannt wurde die Säure durch ihren Schmelzpunkt 141°, die Schwerlöslichkeit ihres Bariumsalzes und die Analyse der Säure.

	Gefunden.	Berechnet.
C	50.13 pCt.	50.29 pCt.
H	3.09 -	2.99 -
N	8.51 -	8.38 -

Sie wurde auch in die Metamidobenzoësäure (Schmelzpunkt 173°) übergeführt.

Umwandlung des Acetophenonbromürs in die Acetyl- und Benzoylverbindung



Man erhält diese Verbindungen durch Behandeln von Acetophenon-

bromür mit essigsäurem Kali und Alkohol resp. benzoösäurem Silber und Toluol. Die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen stimmen ganz mit den von Hunäus und Zincke<sup>1)</sup> gemachten Angaben überein. Beide Aether reduciren ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte langsam. Der Essigäther wird durch Einwerfen eines Krystalls in die concentrirt ätherische Lösung in glänzenden, prismatischen Krystallen erhalten. Diese schmelzen bei 40°, der Benzoösäureäther bei 117°.

## Analyse der Acetylverbindung:

	Gefunden.	Berechnet.
C	67.29 pCt.	67.41 pCt.
H	5.66 -	5.61 -

## Analyse der Benzoylverbindung:

	Gefunden.	Berechnet.
C	75.05 pCt.	75.00 pCt.
H	5.13 -	5.00 -

Acetophenonalkohol  $C_6H_5 \cdots CO \cdots CH_2OH$  entsteht beim Erhitzen des Essigäthers  $C_6H_5 \cdots CO \cdots CH_2OC_2H_5O$  mit einer Lösung von kohlen Säurem Natron. Alkalilauge führt diese Umwandlung nicht herbei, da selbst bei vorsichtigem Erhitzen des genannten Aethers mit verdünnter Kalilauge der Geruch nach Bittermandelöl auftritt. Aus der kohlen Säuren Natronlösung scheidet sich der Alkohol beim Erkalten in grossen Blättchen aus, die aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, rein und von den von Hunäus und Zincke angegebenen Eigenschaften (Schmelzp. aus Wasser krystallisirt 75°, aus Aether 84°) und von der Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.
C	70.26 pCt.	70.58 pCt.
H	6.03 -	5.88 -

erhalten wurden.

Acetophenonbromür  $C_6H_5 \cdots CO \cdots CHBr_2$ . Behandelt man in Schwefelkohlenstoff gelöstes Acetophenon mit 2 Molekülen Brom in der Kälte, so bleibt nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs ein röthlich gefärbtes Oel, das unter Wasser nach kurzer Zeit erstarrt. Nach anhaltendem Waschen mit Wasser wurde die Masse in Aether gelöst, der beim Verdunsten eine farblose, etwas nach Brom riechende, krystallisirte Substanz hinterliess. Sie schmilzt bei 36°. Die Verbindung ist fast in allen Lösungsmitteln löslich, unlöslich in Wasser und besitzt ein sehr grosses Krystallisationsvermögen. Die Brombestimmungen bestätigten die Zusammensetzung  $C_8H_6Br_2O$ .

	Gefunden.	Berechnet.
Br	57.32 pCt.	57.55 pCt.
-	57.41 -	-

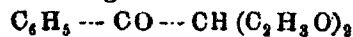
<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1486.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in wässriger Lösung geht das Acetophenonbibromür glatt in Benzoëssäure über. Einmal aus Wasser umkrystallisirt ergab dieselbe.

	Gefunden.	Berechnet.
C	68.63 pCt.	68.85 pCt.
H	5.07 -	4.92 -

Bei Behandlung des Acetophenonbibromürs mit Kalilauge erhält man einen harzartigen, aromatisch riechenden Körper, der bei der Sublimation Benzoëssäure liefert. Dagegen entsteht bei einstündigem Kochen von Acetophenonbibromür mit Sodalösung eine Säure, die in Wasser viel leichter löslich als Benzoëssäure ist, aus Aether in schönen Nadeln krystallisirt und sehr wahrscheinlich Benzoylameisensäure ist. Ich habe sie bisher noch nicht analysirt.

Beim Erhitzen von Acetophenondibromür mit Alkohol und essigsaurem Kali erhält man ein unter der Luftpumpe erstarrendes Oel, das wahrscheinlich der Essigäther



ist, dessen Untersuchung ich fortsetze. — Eine weitere Einwirkung von Brom auf Acetophenon in Schwefelkohlenstoff findet in der Kälte nicht und selbst beim Sieden des Schwefelkohlenstoffes nur unmerklich statt. Um auch den letzten Wasserstoff der Methylgruppe durch Brom zu ersetzen, wurde Acetophenondibromür bei höherer Temperatur im geschlossenen Rohr mit Brom behandelt. Hierbei tritt aber auch Brom in den Benzolkern ein; denn bei der Oxydation des in der Reaction entstandenen Oeles bildete sich Brombenzoëssäure neben Benzoëssäure.

Berlin, Org. Laborator. d. Gewerbe-Akad.

#### 509. R. Nietzki: Ueber Methylchinizarin.

(Eingegangen am 23. November; verl. in der Sitzung von Herrn Eugen Sell.)

Gelegentlich einer näheren Untersuchung des von mir kürzlich aufgefundenen Hydrotoluchinons, versuchte ich, analog der von Hrn. Baeyer beobachteten Bildung des Chinizarins aus Hydrochinon und Phtalsäure, ein Methylchinizarin, welches als Derivat des Methylanthracens aufzufassen ist, darzustellen. Erhitzt man gleiche Moleküle Hydrotoluchinon und Phtalsäureanhydrid mit einem Ueberschuss concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich das Gemisch bald tief dunkelroth. Auf Wasserzusatz fällt eine braune Substanz, welche, wiederholt mit Wasser ausgekocht, alsdann getrocknet und mit heissem Benzol aus-

gezogen, letzterem eine lebhaft rothe Farbe ertheilt. Beim Abdampfen des Benzols restirt eine braunrothe, grünschillernde Krystallmasse. Der in Benzol unlösliche Antheil bildet nach dem Trocknen ein fast schwarzes Pulver, welches, in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, von Alkalilauge mit schwarzvioletter Farbe aufgenommen wird.

Für die Darstellung des rothen Farbstoffes erwies es sich als vortheilhaft, die 8—10 fache Menge des Hydrochinons an Schwefelsäure anzuwenden, und das Gemisch 2—3 Stunden einer sehr allmählig von 130 zu 150 steigenden Temperatur auszusetzen.

Eine höhere Temperatur, wie sie der Bildung von Chinizarin und Hydrochinon förderlich ist, vermindert hier die Ausbeute erheblich.

Als die Temperatur auf 200° gesteigert wurde, hatten sich nur Spuren des rothen Farbstoffs, dagegen reichliche Mengen der schwarzen Substanz gebildet.

Im günstigen Falle beträgt die Menge des rothen Körpers 25 pCt. des angewandten Hydrotoluchinons.

Aus Alkohol oder Eisessig krystallisirt er in langen, rothen, büschelförmigen Nadeln.

Trotz des guten Aussehens gab die wiederholt umkrystallisirte Substanz jedoch keine gut übereinstimmenden Zahlen, und es war nöthig, mit derselben noch eine andere Reinigungsprocedur vorzunehmen.

Kocht man den Körper mit verdünnter Sodalösung, so geht er mit violettblauer Farbe in Lösung, beim Erkalten scheiden sich darin gallertartige Massen ab, welche sich unter dem Mikroskop als Conglomerate feiner, brauner Nadeln erweisen. Wahrscheinlich liegt hier eine Natriumverbindung vor, welche jedoch zum Theil schon durch Waschen mit Wasser, vollständiger durch Säuren in den ursprünglichen Körper übergeführt wird.

Die so behandelte Substanz einigemal aus Alkohol umkrystallisirt und bei 120° getrocknet, ergab Zahlen, welche die Formel:  $C_{15}H_{10}O_4$  bestätigten.

	Theorie.	Versuch.	
C	70.86	70.56	70.60
H	3.93	4.35	4.13.

Der Körper ist somit das erwartete Methylchinizarin. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 160° C. (uncorr.) bei dem weniger reinen Produkt wurde er etwas höher gefunden. Vielleicht war ihm von einem Gehalt des Hydrotoluchinons an Hydrochinon herrührend, etwas Chinizarin beigemengt.

Da der Schmelzpunkt des Körpers dem der damit isomeren Chrysophansäure (162°) sehr nahe liegt, so dachte ich einen Augenblick an die Identität beider Körper. Ein Vergleich derselben überzeugte mich jedoch sofort vom Gegentheil.



Auch von seinem Homolog, dem Chinizarin, unterscheidet sich der Körper schon im äusseren Ansehen.

Während ich das Chinizarin stets in Form kleiner Blättchen und kurzer Nadeln in Händen gehabt habe, welche ungefähr die Farbe des Kaliumbichromats zeigen, bildet das Methylchinizarin lange, haarförmig gekrümmte, und vielfach verzweigte Nadeln, welche, namentlich beim Krystallisiren aus mit Wasser versetzter alkoholischer Lösung, die Flüssigkeit zu einer gallertartigen Masse gestehen machen. Nach dem Trocknen zeigen sie eine viel dunkler rothe Farbe, und einen grünlichen Flächenschimmer.

Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt der Körper theilweise unzersetzt, in Gestalt von zinnoberrothen wolligen Nadeln, welche nicht unpassend mit krystallinischem Quecksilberjodid zu vergleichen sind.

Das Methylchinizarin ist ausserdem in den meisten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. viel löslicher, als das Chinizarin. Die Lösungen fluoresciren stark, jedoch mit einem gelblicheren Stich als bei jenem.

Im übrigen zeigen beide Körper viel Ueberstimmung. Ihre Lösungen in Alkalilauge, sowie in concentrirter Schwefelsäure zeigen genau dieselbe Färbung, auch in den Absorptionsspectren derselben vermochte ich keinen Unterschied wahrzunehmen. Mit Essigsäureanhydrid gekocht, giebt das Methylchinizarin ein in hellgelben, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Acetylderivat vom Schmelzpunkt 185° C. Dasselbe wird schon durch kalte Alkalilauge verseift. Die Analyse dieses Productes gab keine scharfen Resultate, doch lässt sie immerhin auf die Formel  $C_{15}H_8O_4(C_2H_3O)_2$  schliessen. Ich bemühte mich nun den dem Methylchinizarin entsprechenden Kohlenwasserstoff darzustellen, und destillirte dasselbe über erhitzten Zinkstaub.

Es wurden schön grün fluorescirende Blättchen eines gegen 190° schmelzenden Kohlenwasserstoffs erhalten.

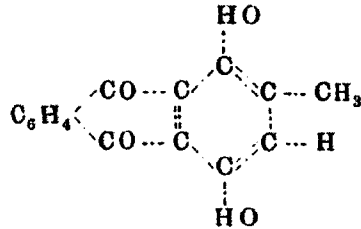
Das aus diesem durch anhaltendes Kochen mit Eisessig und Chromsäure erhaltene Oxydationsproduct löste sich zum grossen Theil in verdünntem Ammoniak. Auf Säurezusatz fiel aus dieser Lösung ein weisser, voluminöser Niederschlag, welcher alle Eigenschaften der von Weiler<sup>1)</sup> beschriebenen Anthrachinoncarbonsäure zeigte. Mit Alkohol und Zinkstaub gab sie die Anthrachinonreaction. Aus Alkohol umkrystallisirt und darauf sublimirt schmolz sie bei 280°. Weiler fand 282, Liebermann 282—284, eine Differenz, die wohl auf Verschiedenheit der Thermometer beruht.

Ausserdem enthielt das Oxydationsproduct viel Anthrachinon, ein Umstand, welchen auch Hr. Liebermann bei Untersuchung des aus Chrysophansäure und Emodin erhaltenen Methylanthracens beobachtet

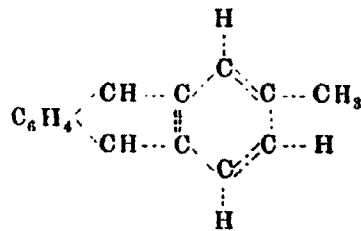
<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1186.

hat. Es unterliegt demnach wohl keinem Zweifel, dass der vorliegende Kohlenwasserstoff mit diesem, dem einzigen bis jetzt bekannten Methylanthracen identisch ist. Die vorliegenden Thatsachen gestatten nun, vorausgesetzt, dass die Constitution des Anthracens als feststehend angenommen wird, eine genaue Ortsbestimmung der Methylgruppe.

Nach den Untersuchungen der Herren Baeyer <sup>1)</sup> und Caro ist wohl kaum noch daran zu zweifeln, dass die  $C_2O_2$ -Gruppe des Anthrachinons in beiden Benzolkernen die 1:2 Stellen besetzt. Alsdann kann dem Methylchinizarin nur folgende Formel zukommen:



Das Methylanthracen wäre demnach:



Die Methylgruppe steht hier also zu einer CH-Gruppe in der 1:4-, zur andern in der 1:3-Stellung.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

**510. Alex. Naumann: Ueber Destillation von Nitrobenzol, Aethylbromid, Aethylbenzoat und Naphtalin durch eingeleiteten Wasserdampf.**

(Eingegangen am 23. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Auch <sup>2)</sup> in den nachbeschriebenen Versuchen mit Verbindungen, welche specifisch schwerer sind als Wasser, zeigt sich für jedes Flüssigkeitsgemenge eine constante Siedetemperatur, welche unterhalb derjenigen des niederst siedenden Bestandtheils liegt, und ein constantes Verhältniss der beiden überdestillirenden Gemengtheile; ferner über-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 974.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1421 und 1819.

steigt die Temperatur des Dampfgemenges in den meisten Fällen diejenige des Flüssigkeitsgemenges.

Das Versuchsverfahren war im Wesentlichen dasselbe wie früher, nur wurde als Siedegefass meistens ein cylindrisches Rohr angewandt, welches sich nach dem unteren Ende hin, wo der Wasserdampf einströmte, verengte bis zu einer Weite von nur wenigen Millimetern. Dadurch erwuchs der Vortheil, dass mit verhältnissmässig wenig Substanz eine hinreichend hohe vom Wasserdampf zu durchstreichende Schicht hergestellt werden konnte.

Nachdem es sich, wie ich demnächst näher beweisen werde, als unawefelhaft herausgestellt hatte, dass das in Molekulargewichten ausgedrückte Mengenverhältniss der beiden überdestillirenden Bestandtheile durchweg gleichkommt dem Verhältniss der Dampfspannungen derselben bei der im Dampfgemenge gemessenen Siedetemperatur, so war damit die Grundlage für eine neue Methode der Molekulargewichtsbestimmung gegeben. Bei Ausführung der letzteren kann aber die direkte Bestimmung der Dampfspannung des zu untersuchenden Körpers unterbleiben, wenn die Siedetemperatur im Dampfgemenge hinreichend genau bestimmt worden ist. Deshalb wurde für die folgenden Mischungen eine grössere Sorgfalt der Ermittlung der corrigirten Siedetemperaturen zugewandt, während bei den früheren die Thermometerangaben uncorrigirt blieben.

Für Aethylbenzoat und Wasser sowie für Nitrobenzol und Wasser wurde der Temperaturunterschied zwischen dem Dampfgemenge und dem Flüssigkeitsgemenge auch in der Weise festgestellt, dass zu Ende eines jeden Versuchs das Thermometergefäss in die obere Schicht der aufwallenden Flüssigkeit eintauchte. Wurde dann die Lampe unter dem Wassergefäss ausgedreht, so sank beim Aufhören des Einströmens von Wasserdampf die Flüssigkeit unter das Thermometer zurück und letzteres stieg im Dampf sofort auf kurze Zeit bei Aethylbenzoat und Wasser um  $0,4^{\circ}$ , bei Nitrobenzol und Wasser um  $0,5^{\circ}$ .

#### Nitrobenzol und Wasser.

Das angewandte Nitrobenzol besass bei  $20^{\circ}$  das spec. Gewicht 1.206, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, und destillirte zwischen  $205^{\circ}$  und  $210^{\circ}$  (uncorr.).

Versuchsnummer	Barometerstand (corr.)	Temperatur		Auf 100 Cc. Nitrobenzol destilliren Wasser
		der Flüssigkeit	des Dampfs	
1	755.5 Mm.	—	$99.1^{\circ}$	709 Cc.
2	751 -	$98.5^{\circ}$	$99.0^{\circ}$	710 -
3	752 -	$98.5^{\circ}$	$99.0^{\circ}$	680 -

Für Nitrobenzol übertrifft demnach die Temperatur des Dampf-  
gemenges um  $0.5^{\circ}$  diejenige des Flüssigkeitsgemenges und auf 100  
Volume Nitrobenzol destilliren im Mittel 700 Volume Wasser.

#### Aethylbromid und Wasser.

Das angewandte Aethylbromid besass bei  $20^{\circ}$  das spec. Gewicht  
1.4069, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.

Versuchs- nummer	Barometer- stand (corr.)	Temperatur		Auf 100 Cc. Aethyl- bromid destilliren Wasser
		der Flüssigkeit	des Dampfs	
1	744 Mm.	$37^{\circ}$	$37^{\circ}$	1.48 Cc.
2	738.5 -	$36.4-37^{\circ}$	$36.4-37^{\circ}$	1.23 -

Für Aethylbromid konnte ein Unterschied zwischen den Tempe-  
raturen des Dampfgemenges und des Flüssigkeitsgemenges nicht beob-  
achtet werden und auf 100 Volume Aethylbromid destilliren im Mittel  
1.35 Volume Wasser.

#### Aethylbenzoat und Wasser.

Das angewandte Aethylbenzoat besass bei  $20^{\circ}$  das spec. Gewicht  
1.048, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, und destillirte  
zwischen  $207^{\circ}$  und  $208^{\circ}$  (uncorr.) bei einem Barometerstande von  
739 Mm. (unred.).

Versuchs- nummer	Barometer- stand (corr.)	Temperatur		Auf 100 Cc. Aethyl- benzoat destilliren Wasser
		der Flüssigkeit	des Dampfs	
1	750 Mm.	$98.6^{\circ}$	$98.9^{\circ}$	580 Cc.
2	701.5 -	$99.2^{\circ}$	$99.6^{\circ}$	584 -
3	740 -	$98.3^{\circ}$	$98.7^{\circ}$	578 -

Für Aethylbenzoat übertrifft demnach die Temperatur des Dampf-  
gemenges um  $0.4^{\circ}$  diejenige des Flüssigkeitsgemenges und auf 100 Vo-  
lume Aethylbenzoat destilliren im Mittel 581 Volume Wasser.

#### Naphtalin und Wasser.

Die übergegangenen Mengen wurden gewogen.

Versuchs- nummer	Barometer- stand (corr.)	Temperatur		Auf 100 Gr. Na- phtalin destilliren Wasser
		der Flüssigkeit	des Dampfs	
1	759.5 Mm.	$97.8^{\circ}$	$99.2^{\circ}$	520 Gr.
2	757 -	$97.7^{\circ}$	$99.1^{\circ}$	570 -
3	733 -	---	$98.2^{\circ}$	555 -

Für das Naphtalin übertrifft die Temperatur des Dampfgemenges  
um  $1.4^{\circ}$  diejenige des Flüssigkeitsgemenges und auf 100 Gr. Naphtalin  
destilliren im Mittel 548 Gr. Wasser.

Im Gange befindliche Versuche zur Bestimmung des Molekulargewichts hochsiedender und ohne Zersetzung nicht siedender, fester und flüssiger Körper durch Destillation oder Sublimation im durchgeleiteten Dampfe verhältnissmässig niedrig siedender Flüssigkeiten hoffe ich bald mittheilen zu können.

Giessen, 22. November 1877.

**511. J. König und L. Mutschler: Ueber die Bestimmung des im Wasser gelösten freien Sauerstoffs und den Sauerstoffgehalt des Brunnenwassers.**

(Eingegangen am 23. Novbr.; verl. in d. Sitzung von Hrn. Eng. Sell.)

In No. 13 der Berichte d. J. S. 1282 macht F. Tiemann auf die Wichtigkeit des von P. Schützenberger<sup>1)</sup> angegebenen Verfahrens zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs (mit Hilfe von hydroschwefligsaurem Natron, ammoniakalischer Kupferlösung und Indigolösung) aufmerksam.

In einer grösseren Untersuchungsreihe über die Qualität von Rieselwasser vor, während und nach seiner Benutzung haben wir zur Bestimmung des Sauerstoffs in diesen Wässern auch die Schützenberger'sche Methode auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Neben dieser kam die volumetrische Methode von Bunsen und die von Mohr [mit Eisenoxydul in ammoniakalischer Flüssigkeit<sup>2)</sup>] zur Verwendung. Wegen verschiedener Uebelstände machen wir jedoch von der Schützenberger'schen Methode keinen Gebrauch.

1) Was zunächst derselben zum grossen Nachtheil gereicht, ist die geringe Haltbarkeit der Titrirflüssigkeit. Anfangs stellten wir das hydroschwefligsaure Natrium nach F. Mohr<sup>3)</sup> in der Weise dar, dass schwefligsaures Natrium mit Essigsäure versetzt und in die Lösung granulirtes Zink gebracht wurde. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Flüssigkeit filtrirt und der Titer festgestellt. Hierzu verwendeten wir einerseits unser Brunnenwasser von bekanntem Sauerstoffgehalt, andererseits eine Lösung von Eisen-Ammoniak-Alaun, die in 10 Cc. 1 Cc. disponibelen Sauerstoff enthielt, um in Eisenoxydul überzugehen. Die Reduction dieser Lösung erkennt man an der Entfärbung derselben nach Zusatz eines Tropfens Rhodankaliums; die vollständige Sauerstoffentziehung aus dem Wasser durch Entfärbung desselben nach

<sup>1)</sup> Ann. de chim. et phys. XX, 351 Bull. Soc. chim. 1873, XX, 145, ferner die Gährungserscheinungen von P. Schützenberger, Internationals wiss. Bibl. Leipzig, 1876, S. 124 u. s. w.

<sup>2)</sup> Lehrbuch der Titrirmethoden von Fr. Mohr, 4. Aufl. S. 230.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. analytische Chemie 1873, S. 133.

Indigozusatz. Es wurden auf diese Weise von der Schützenberger'schen Lösung verbraucht:

	Zur Reduction von 10 Cc. Eisenaunlösung	Zur Sauerstoffentziehung in 500 Cc. Brunnenwasser
23. October	6.2 Cc.	4.9 Cc.
24. -	7.5 -	6.0 -
25. -	8.3 -	7.2 -

Dann haben wir die Titerflüssigkeit ganz nach Schützenberger hergestellt, indem eine Lösung von kohlensaurem Natron mit schwefliger Säure gesättigt, längere Zeit mit granulirtem Zink stehen gelassen und schliesslich mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt wurde.

Statt der Eisenaunlösung nahmen wir jetzt zur Titerstellung ammoniakalische Kupferlösung und bei Zimmertemperatur saturirtes destillirtes Wasser. Es wurden von obiger Flüssigkeit verbraucht:

	Zur Entfärbung von 10 Cc. Kupferlösung	Zu 500 Cc. des Wassers	Zu 10 Cc. Indigolösung
2. November	9.0 Cc.	14.4 Cc.	2.30
15. -	9.95 -	16.14 -	3.00

Wenngleich hier der Titer dieser alkalischen Flüssigkeit weit constant geblieben war, als der der ersten sauren, so liegt doch:

2) Der zweite grössere Uebelstand dieser Methode darin, dass man kein bequemeres und sicheres Mittel zur Feststellung des Titers hat.

Schützenberger wendet dazu ammoniakalische Kupferlösung und Wasser an, das bei gewöhnlicher Temperatur durch wiederholtes Schütteln mit Luft (Sauerstoff) gesättigt ist. Die ammoniakalische Kupferlösung enthält im Liter 4.46 Gr. reines Kupfersulfat, so dass 10 Cc. dieser Lösung 1 Cc. disponibelen Sauerstoff entsprechen. Den Sauerstoffgehalt des gesättigten Wassers soll man nach Schützenberger aus den Bunsen'schen Tabellen (siehe dessen gasom. Methoden) ersehen.

Die kupferhaltige Flüssigkeit wurde genau nach der Angabe von Schützenberger so lange mit der reducirenden Flüssigkeit versetzt, bis sie eben entfärbt war, ohne dass metallisches Kupfer niederfiel. Der im Kupferoxyd gebundene disponibele Sauerstoff wirkt eben auf die reducirende Flüssigkeit ganz anders als der in Wasser gelöste freie Sauerstoff, es wird nur etwa die Hälfte desselben nach Schützenberger und Rislér von derselben gebunden, während die andere Hälfte mit dem Wasser Wasserstoffhyperoxyd oder eine analoge Verbindung bildet. Wollte man also nach diesem Titer den Sauerstoffgehalt eines Wassers berechnen, so würde man mehr oder weniger nur die Hälfte des vorhandenen Sauerstoffs erhalten, aber auch die auf diese Weise erhaltenen Zahlen stimmen nicht mit den nach dem Wassertiter erhaltenen.

In dem mit Luft (bei 17° C.) gesättigten Wasser bestimmten wir den Sauerstoffgehalt nach Mohr's Methode; es ergab sich:

	Kupferlösung		mit Luft gesättigtes Wasser		
	zu 10 Cc. ver- braucht	also 1 Cc. O gleich	zu 500 Cc. des Wassers verbr.	500 Cc. Wasser enthalt. Sauerst.	also 1 Cc. Sauer- stoff gleich
2. Novbr.	9.0 Cc.	4.50 Cc.	14.4 Cc.	6.80 Cc.	2.12 Cc.
15. Novbr.	9.45 -	4.97 -	16.14 -	5.74 -	2.81 -

Wir finden also, dass der nach der Kupferlösung festgestellte Titer nur etwa  $\frac{1}{4}$  des im Wasser gelösten Sauerstoffs anzeigt und auch so keine constante Beziehung erkennen lässt. Ganz ähnliche Zahlen erhielten wir bei Anwendung von Eisen-Ammoniak-Alaun und verschiedenen Brunnenwässern. Hier erhielten wir, wenn wir diesen Titer zu Grunde legten, durchweg nur die Hälfte und ein Drittel des überhaupt im Wasser vorhandenen Sauerstoffs und niemals constante Beziehungen <sup>1)</sup>,

Aber auch dieser Uebelstand käme nicht in Betracht, wenn man durch wiederholtes Schütteln von Wasser mit Luft in einer bis zur Hälfte gefüllten Flasche bei derselben Temperatur ein Wasser von constantem Sauerstoffgehalt erhielt.

Das obige zur Titerfeststellung benutzte Wasser war beide Male mit Luft bei 17° C. gesättigt, aber einmal enthielt dasselbe 13.60 Cc. O per Liter, das andere Mal 11.48 Cc. O.

Legt man den nach einem Wasser von constantem O-Gehalt gefundenen Titer der Schützenberger'schen Lösung zu Grunde, so erhält man allerdings für andere Wässer von ähnlichem Sauerstoffgehalt Zahlen, die mit denen nach der Bunsen'schen und Mohr'schen Methode nahezu übereinstimmen; dieses gilt aber wiederum nicht für ein Wasser, das man mit reinem Sauerstoffgas gesättigt hat. Wir finden z. B. den O-Gehalt von Brunnenwässern wie folgt:

	Bunsen's Methode	Mohr's Methode	Schützenberger's Methode
1) Mit Luft bei 17° C. gesättigtes Wasser . . . . .	—	13.60 Cc.	13.60 Cc.
2) Mit Luft bei 17° C. gesättigtes Wasser . . . . .	—	11.48 -	11.48 -
3) Brunnenwasser I am 2. Nov.	—	8.47 -	8.48 -
4) - I am 15. Nov.	—	10.29 -	9.99 -
5) - II - -	4.0 Cc.	3.7 -	3.7 -
6) - III - -	4.1 -	4.6 -	4.6 -
7) - IV - -	4.8 -	4.7 -	5.0 -
8) Mit reinem O-Gas bei 17° gesättigtes Wasser . . . . .	—	17.42 -	20.47 -
9) Mit reinem O-Gas bei 17° gesättigtes Wasser . . . . .	—	23.98 -	30.03 -

<sup>1)</sup> Vgl. auch hierzu F. Mohr, Zeitschr. f. analytische Chemie 1873, S. 138.

Man gebraucht daher zur Bindung des Sauerstoffs aus einem sehr O-reichen Wasser mehr von der Schützenberger'schen Titerflüssigkeit als bei einem O-ärmeren Wasser.

Es würde nämlich nach 1 und 2, 8 und 9 1 Cc. Sauerstoff entsprechen:

	Bei dem mit Luft gesättigten Wasser	Bei dem mit O gesättigten Wasser
No. 1 und 8	2.12 Cc.	2.49 Cc.
No. 2 und 9	2.81 -	3.52 -

Wenn zu dieser Unsicherheit in dem Wirkungswerth der Schützenberger'schen Lösung nun noch hinzukommt, dass die kleinste Spur Luft, die aus dem Apparat zu vertreiben höchst schwierig ist, auf die Reaction nachtheilig wirkt, so glauben wir nicht, dass sich diese Methode dauernden Eingang in die Laboratorien verschaffen wird.

Wir halten vielmehr, wenn man von der gasometrischen Methode nach Bunsen keinen Gebrauch machen will, die Mohr'sche Methode (durch Bindung des Sauerstoffs an Eisenoxydul in ammoniakalischer Flüssigkeit und Zurücktitriren mit Chamäleon) für viel exacter, sicherer und dabei nicht zeitraubender.

Wir bedienen uns zu derselben starkwandiger Stand Literflaschen, füllen dieselben mit 800—900 Cc. des betreffenden Wassers, setzen eine bestimmte Menge (meistens 30 Cc.) der Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak, die im Liter 39.2 Gr. dieses Salzes enthält, also  $\frac{1}{10}$  Normallösung entspricht, hinzu, treiben durch Kohlensäure oder Wasserstoffgas die restirende Luft aus der Flasche, versetzen nach einiger Zeit mit Ammoniak und verschliessen mit einem luftdicht schliessenden Gummipfropfen. Wenn man dann anhaltend umschüttelt, kann man schon nach 1—2 Stunden das unoxydirte Eisenoxydul zurücktitriren. Man öffnet zu diesem Zweck vorsichtig die Flasche und setzt mässig conc. Schwefelsäure (1 Th. engl. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser) hinzu und lässt so lange stehen, bis sich alles gefällte Eisenoxydul klar gelöst hat. Da alle Brunnen- und Flusswasser kohlen-sauren Kalk enthalten, so entwickelt sich auf Zusatz von Schwefel-säure in die Flaschen sofort Kohlensäure, so dass atmosphärischer Sauerstoff nicht zutreten kann; event. giebt man mit dem Ammoniak etwas kohlen-saures Ammon hinzu. Auch verhält sich Eisenoxydul in saurer Lösung viel passiver gegen Luftsauerstoff als in alkalischer.

Wir haben diese Methode in zahlreichen Fällen im Vergleich zu gasvolumetrischen nach Bunsen auf ihre Brauchbarkeit geprüft, aber bei einiger Vorsicht und einer gewissen Uebung stets übereinstimmende Zahlen erhalten, wenigstens so übereinstimmend, als sie für diese Bestimmung zu erreichen sind.

Denn dass die gasvolumetrische Methode einerseits eine gewisse Uebung, andererseits das Austreiben der Luft aus dem Wasser durch



Kochen grosse Vorsicht erfordert, brauche ich wohl nicht zu erwähnen.<sup>1)</sup>

Was nun den Gehalt der Brunnenwässer an Sauerstoff anbelangt, so haben wir in sehr vielen Proben derselben und zu verschiedenen Zeiten den Sauerstoff (meistens nach der Bunsenschen Methode) bestimmt, in der Hoffnung, eine Beziehung zwischen dem Sauerstoffgehalt und der Qualität der Brunnenwässer zu finden. Die Untersuchungen haben jedoch ein bestimmtes Resultat noch nicht ergeben.

Zunächst schwankt der Gehalt an Sauerstoff im Brunnenwasser in den verschiedenen Jahreszeiten in sehr weiten Grenzen. So hatte das Wasser des Stationsbrunnens, welches als von guter Qualität bezeichnet werden muss, in den Monaten April und Mai 6.0—6.5 Cc. O pro Liter, im Juli und August nur 3.0—3.5 und in den Monaten October und November 8—10 Cc., also ungefähr so viel, wie Regenwasser durchschnittlich enthält.

Dann fanden wir den Gehalt verschiedener und anerkannt schlechter Brunnenwässer der Stadt Münster an Sauerstoff wie folgt:

Bezeichnung des Brunnens	Gehalt des Wassers pr. Liter in Milligramm:				Bemerkungen	Sauerstoff pr. Liter Cc.
	Abdampfrückstand trocken	organische Substanz <sup>2)</sup>	Chlor	Salpetersäure		
1) Stienen . . . . .	1640.8	142.2	180.8	70.4	ammoniakhaltig	3.60
2) Lamberti-Kirche	1732.2	94.8	234.0	149.3	—	3.57
3) Fechtrop . . . . .	1760.0	252.8	273.0	171.1	viel Ammoniak u. salpetr. Säure	3.57
4) Cramer . . . . .	3095.2	158.0	588.5	nicht bestimmt	—	4.82
5) Versuchsstationsbrunnen . . . . .	470.0	31.6	19.5	gering	—	2.97
6) Wasser aus einem stehenden Teich	518.0	82.6	49.5	1.3	ammoniakhaltig	3.70

Die Brunnenwässer No. 1, 2, 3 und 4 müssen nach vorstehenden Zahlen als durchaus schlecht und unbrauchbar für häusliche Zwecke bezeichnet werden; der O-Gehalt derselben ist jedoch nicht, wie man erwarten sollte, dem entsprechend geringer, ja sogar etwas höher, als in dem guten Wasser No. 5. Verschiedene andere schlechten Brunnenwässer der Stadt Münster hatten ebenfalls im vergangenen Spätsommer zwischen 3.0—4.5 Cc. Sauerstoff pro 1 Liter.

Der sehr geringe Gehalt des Brunnenwassers an Sauerstoff während des Sommers im Vergleich zum Frühjahr und Herbst ist

<sup>1)</sup> Zum Auskochen der Luft und Sammeln der Wassergase haben wir uns zweckmässig des Apparates von E. Reichardt bedient, der in Zeitschr. f. analyt. Chemie 1872, S. 271 beschrieben ist.

<sup>2)</sup> Durch Titrieren mit Chamäleonlösung.

gewiss sehr auffallend. Ohne weiteren Untersuchungen über diese Frage vorzugreifen, glauben wir doch schon jetzt schliessen zu dürfen, dass diese Erscheinung mit den grösseren Zersetzungs Vorgängen im Boden während dieser Zeit zusammenhängt.

Münster, landw. Versuchsst. 22. Nov. 1877.

**512. Guido Goldschmidt: Ueber das Idryl.**

(Eingegangen am 5. November 1877.)

Mit dem Namen Idryl bezeichnete Bödecker<sup>1)</sup> einen Kohlenwasserstoff, den er aus einer „Stupp“ genannten, bei der Destillation von Quecksilbererzen unter Luftabschluss entstehenden schwarzen, weichen, mit Quecksilberkugeln vermischten Masse isolirt hatte.

Ausser diesem Kohlenwasserstoff konnte Bödecker aus der Masse einen zweiten, etwas schwerer löslichen abscheiden. Die Analysen des ersteren führten zur einfachsten Formel  $C_3H(C_3H_2)$  und da er für das Idrialin die Zusammensetzung  $C_{42}H_{14}O(C_{42}H_{28}O)$  gefunden hatte, so nahm er an, das Idryl entstehe aus dem Idrialin durch Sauerstoffabgabe, hielt es für das Radical des letzteren, und schrieb ihm die Molecularformel  $C_{42}H_{14}(C_{21}H_{14})$  zu.

Die Frage, ob das Idrialin wirklich Sauerstoff enthalte, ist wohl noch als eine der Lösung harrende zu betrachten.

Im Besitze relativ grosser Quantitäten dieses verhältnissmässig seltenen Minerals, hoffe ich demnächst in der Lage zu sein, hierüber zu berichten. Ich habe mich vorläufig darauf beschränkt, jene Substanz, die nach Bödecker den Namen Idryl führt, zu studiren, ohne auf deren Entstehungsweise Rücksicht zu nehmen, während die Untersuchung des Idrialins selbst vielleicht darüber Aufschluss geben wird, in welchem genetischen Zusammenhang es mit dem Letzteren steht. Sicher dürfte aber aus Folgendem hervorgehen, dass die Beziehung zwischen den beiden Körpern keine einfache ist.

Das Material zu meiner Untersuchung ist aus dem Nachlasse des Herrn Hofrathes v. Schrötter in den Besitz des I. chem. Universitätslaboratoriums übergegangen und wurde mir von dem damaligen Vorstande desselben, Herrn Prof. Schneider, zum Studium überlassen.

Es bestand aus einer grösseren Menge eines gelben krystallinischen Körpers von verschiedenem Grade der Reinheit. Wie aus den Originaltiquetten hervorging, waren es eingedampfte alkoholische Extracte aus dem „Stupp“. Die Schmelzpunkte der in den verschiedenen Gläsern enthaltenen Präparate variirten von  $75^{\circ}$  bis

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., LII, pag. 100.

zu 86°. Bei der höchstschmelzenden Partie beobachtete man in der verflüssigten Masse noch Flocken, die erst über 100° verschwanden, was jedenfalls darauf schliessen liess, dass die Masse nicht homogen sei.

Beim Auflösen dieser Portion in einer solchen Quantität von Weingeist, dass die Lösung schon unter dem Kochpunkte desselben erfolgte, waren auch schwerer lösliche Flocken bemerkbar, die durch Filtration entfernt wurden. Der Schmelzpunkt derselben lag bei circa 200°. Diese nur sehr kleine Portion A wurde vorläufig bei Seite gestellt.

Aus dem Filtrate hiervon oder aus den niedriger schmelzenden Partien durch fractionirte Krystallisation Körper von constantem Schmelzpunkte zu gewinnen, wollte selbst bei sehr oft wiederholter Auflösung nicht gelingen, nur eine kleine Menge von A wurde so noch erhalten.

Bei der Destillation des Rohproductes, die im Kohlensäurestrom geschah, wurde durch getrenntes Auffangen des bei eingesenktem Thermometer Uebergehenden eine Substanz abgeschieden, die nach zweimal wiederholter Destillation blendend weiss war, und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, sublimirt wurde. Der Schmelzpunkt des Körpers lag nun bei 100°. (B.) Durch fractionirte Krystallisation der hochsiedenden Destillate kam ich auch nicht zu constant schmelzenden Körpern, und ich hielt es daher für nothwendig, einen anderen Weg einzuschlagen, welcher mit Sicherheit den Schluss auf die Homogenität der Substanz gestatten sollte. Diesen fand ich in der Darstellung der Pikrinsäureverbindungen.

Jede einzelne der früher erhaltenen Fractionen mit Ausnahme der mit A und B bezeichneten wurde in Weingeist gelöst und mit einer kochenden alkoholischen Lösung von Pikrinsäure versetzt (1:1.25); es entstanden in allen sofort rothe, krystallinische Niederschläge, die bei den niederschmelzenden Partien auffallend reichlicher waren, als bei den hochschmelzenden; beim Concentriren der Mutterlaugen fiel bei manchen noch etwas derselben Pikrinsäureverbindung heraus, bei anderen eine heller gefärbte und nicht so hochschmelzende. Durch wiederholtes Eindampfen wurden so aus jeder Portion weitere Theile gewonnen, die immer heller gefärbt waren, je leichter löslich sie waren.

Von jeder dieser Portionen wurde der Schmelzpunkt bestimmt, die bei gleicher Temperatur schmelzenden Substanzen vereinigt, nochmals umkrystallisirt und dieses Verfahren so lange fortgesetzt, bis bei weiterem Umkrystallisiren aus Alkohol die Schmelzpunkte constant blieben oder nur mehr um 1—2° variirten.

Auf diese Art wurden aus circa 80 getrennten Fractionen schliesslich drei Pikrinsäureverbindungen von wesentlich verschiedenem Aus-

sehen und stark differirendem Schmelzpunkt isolirt, (die dann zur weiteren Untersuchung der ihnen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe mit Ammoniak zerlegt wurden):

C eine dunkelrothe, in langen biegsamen, bei 220° schmelzenden Nadeln,

D eine hellrothe, in grösseren, rothen, brüchigen Nadeln mit dem Schmelzpunkte circa 185°.

E eine goldgelbe Substanz in feinen, zarten Nadeln, die sich bei 144° verflüssigte.

#### Untersuchung der Fraction A.

Dieser in Alkohol schwer lösliche Antheil der im Rohidryl enthaltenen Substanzen wurde in siedendem Benzol aufgelöst, wobei ein kleiner Theil ungelöst blieb. Derselbe bestand aus rein weissen Krystallblättchen, die sich durch ihre ungemein geringe Löslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln auszeichneten. Dieselben sublimiren langsam unter theilweiser Bräunung; der Schmelzpunkt wurde für den sublimirten wie für den nicht sublimirten Kohlenwasserstoff bei 254° gefunden.

Mehrere Dampfdichtenbestimmungen, die nach V. Meyer's Methode ausgeführt wurden, ergaben nicht übereinstimmende Zahlen, die alle für einen so hochschmelzenden, schwer löslichen Kohlenwasserstoff zu einer viel zu niederen Molecularformel führten, daher angenommen werden musste, dass bei der hohen Temperatur die Substanz theilweise zersetzt wird.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{13}H_{12}$ .
C	94.13	94.73
H	5.87	5.27.

Es lag nahe diesen Körper wegen seiner Schwerlöslichkeit und wegen des hohen Schmelzpunktes für aus dem Quecksilbererze stammendes unzersetztes Idrialin zu halten, dessen Schmelzpunkt übrigens nirgends genau bestimmt ist. Bödecker<sup>1)</sup> fand, es schmelze „jedenfalls über 154°," während die anderen Autoren, welche mit dieser Substanz sich beschäftigten, sich damit begnügten, zu sagen, sie schmelze bei sehr hoher Temperatur. Ich habe mich aber überzeugt, dass die von Allen übereinstimmend als für Idrialin charakteristisch gefundene Reaction, sich in concentrirter Schwefelsäure mit indigblauer Farbe zu lösen, diesem Körper abgehe, der eine rothbraune Lösung giebt.

Neben die von mir gefundenen Zahlen habe ich zum Vergleiche die procentische Zusammensetzung des Chrysens gestellt, obwohl die-

<sup>1)</sup> L. c.

selbe nicht scharf mit meiner Analyse stimmt, nachdem es mir aufgefallen ist, dass Liebermann<sup>1)</sup> sowohl als E. Schmidt<sup>2)</sup> bei ihren Analysen des Chrysens ähnliche Differenzen beobachteten.

	Liebermann im Mittel	Schmidt im Mittel	Goldschmiedt	Berechnet für $C_{14}H_{10}$
C	94.02	94.14	94.13	94.73
H	5.37	5.75	5.87	5.27

Trotzdem will ich es dahin gestellt sein lassen, ob dieser Kohlenwasserstoff identisch mit Chrysen sei, da ich einen um einige Grade höher liegenden Schmelzpunkt beobachtete, als die genannten beiden Chemiker. Die endgiltige Entscheidung dieser Frage durch Darstellung von Derivaten war nicht möglich, da ich im Ganzen nur etwa ein halbes Gramm des Körpers zur Verfügung hatte.

Der grössere, in Benzol leicht lösliche Antheil von A krystallisirte beim Erkalten der heissen Lösung in Form von grossen Blättchen heraus, die noch etwas gelb gefärbt waren, beim Stehen der Lösung am Sonnenlichte wurden sie entfärbt und hatten nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol und Aether den Schmelzpunkt  $213^{\circ}$ .

Der Körper sublimirt in Blättchen, welche die für Anthracen charakteristische blaue Fluorescenz zeigten.

Dampfdichtenbestimmung und Analyse gab folgendes Resultat:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_{10}$ .
Dichte	6.06	6.16
C	94.39	94.38
H	5.72	5.62

In üblicher Weise wurde auch zur weiteren Identificirung des Kohlenwasserstoffes als Anthracen, Anthrachinon dargestellt, welches nach dem Sublimiren scharf bei  $273^{\circ}$  schmolz und beim Behandeln mit Schwefelsäure, Neutralisation der Sulfosäure mit kohlensaurem Barium und Verschmelzen des anthrachinonbisulfosauren Bariums mit Aetzkali die violette Alizarinreaction zeigte.

#### Untersuchungen der Fraction B.

Wie bereits oben erwähnt wurde, bestand diese Portion aus bei  $100^{\circ}$  schmelzenden Blättchen; bei nochmaliger Sublimation zeigten sie eine blaue Fluorescenz; die Vermuthung, dass dieser Kohlenwasserstoff Phenantren sei, wurde durch dessen Verhalten und durch Analysen desselben, sowie einiger seiner Derivate als richtig befunden.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. und Pharm. CLVIII, pag. 299.

<sup>2)</sup> Journal für pract. Chemie. N. F., Bd. 9, pag. 241.

## Dampflichtenbestimmungen und Analysen:

	Gefunden.		Berechnet für $C_{14}H_{10}$ .
Dichte	5.87	5.97	6.16
C	94.40	94.17	94.38
H	5.66	5.76	5.62.

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffes wurde sowohl nach der Vorschrift von Fittig und Ostermayer,<sup>1)</sup> als nach der von Graebe<sup>2)</sup> ausgeführt und auf diese Weise das von ihnen, sowie von Hayduck<sup>3)</sup> beschriebene Phenanthrenchinon erhalten.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes fand ich an einer wiederholt umkrystallisirten Substanz, nach Sublimation derselben, ein Erweichen bei 198°, vollständiges Verflüssigen bei 201°. Fittig und Ostermayer 198°, Graebe 205°, Hayduck 202°.)

Die Reactionen, die für das Phenanthrenchinon so charakteristisch sind, wie die von Laubenheimer zuerst beobachtete blaugrüne Färbung, welche entsteht, wenn man eine Lösung des Chinons in Eisessig mit Toluol vermischt und dann tropfenweise mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, trafen vollkommen zu; in Wasser gegossen, färbte sich die Flüssigkeit blaviolett und aus der verdünnten Lösung nahm Aether eine Substanz auf, die ihn rothviolett färbte. Eine alkoholische Lösung des Chinons, mit einer Spur Kalilauge versetzt, färbte sich roth, während bei Zusatz von Wasser aus der alkalischen Lösung eine grüne Substanz herausfällt, die Graebe<sup>4)</sup> für das Kalisalz des Phenanthrenchinhydrone hält. Bei der Behandlung mit Zinkstaub und Kalilauge entstand ein grüner Körper.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Chinon mit dunkelgrüner Farbe auf. Auch in kochendem Wasser löst es sich ein wenig und fällt beim Erkalten in orangerothern Krystallflocken aus.

Von saurem schwefligsauren Natron wird es aufgelöst.

Beim Erhitzen mit Natronkalk entstand Diphenyl, welches am Geruch und an dem Schmelzpunkt (70°) erkannt wurde.

	Gefunden.		Berechnet für $C_{14}H_8O_2$ .
C	80.35	80.37	80.77
H	3.93	3.98	3.85
O	—	—	15.38.

Die Pikrinsäureverbindung des Kohlenwasserstoffes entstand schon beim Vermischen kalter, gesättigter, alkoholischer Lösungen und zeigte den Schmelzpunkt 143°. Den Schmelzpunkt 144° hatte auch die Portion der Pikrinsäureverbindungen, die ich früher mit E bezeichnet habe. Auch aus dieser wurde das Phenanthren durch Ammoniak abgetrennt und durch den Schmelzpunkt identificirt.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., CLXVI, pag. 365.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst, CLXVII, pag. 140.

<sup>3)</sup> Ebendasselbst, CLXVII, pag. 177.

<sup>4)</sup> L. c.

	Gefunden.	Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_2OH, C_{14}H_{10}$ .
C	59.28	58.96
H	3.14	3.19
N	—	10.32
O	—	27.55.

#### Untersuchung der Fraction C.

Diese aus der schwerstlöslichen, hochschmelzenden Pikrinsäureverbindung bestehende Fraction wurde mit Ammoniak zerlegt, mit heissem ammoniakhaltigen Wasser so lange gewaschen, als dasselbe sich noch gelb färbte und schliesslich noch einige Male aus Alkohol, der mit wenig Ammoniak versetzt war, umkrystallisirt; es wurden so rhombische Blättchen erhalten, die bei  $146^\circ$  schmolzen und noch ziemlich stark gelb gefärbt waren; doch stieg der Schmelzpunkt nicht bei weiterem Umkrystallisiren und auch die bei der Sublimation in kleinen, spiegsförmig aneinander gereihten, rhombischen, fast farblosen Blättchen erhaltene Substanz verflüssigte sich bei derselben Temperatur. Der Kohlenwasserstoff löst sich bei gewöhnlicher Temperatur mit reingelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure auf, die Lösung wird nach einiger Zeit bräun und fluorescirt intensiv grün, beim Erwärmen färbt sie sich roth und fluorescirt blau.

#### Dampfdichtbestimmung und Analysen.

	Gefunden.		Berechnet für $C_{16}H_{10}$ .
Dichte	6.85		6.90
C	95.00	94.65	95.05
H	5.05	4.98	4.95.

Die analytischen Daten passen sich somit vollkommen der Formel  $C_{16}H_{10}$  an. Das von Graebe <sup>1)</sup> untersuchte Pyren hat diese Zusammensetzung und schmilzt nach letzterem bei  $140-141^\circ$ .

Trotz der Differenz in den Schmelzpunkten glaube ich doch meinen Kohlenwasserstoff für identisch mit Pyren erklären zu müssen, namentlich wegen der Uebereinstimmung in der Entstehungsweise der Pikrinsäureverbindung.

Bekanntlich zeichnet sich das Pyren dadurch aus, dass seine Pikrinsäureverbindung schon beim Vermischen der kalten Lösungen des Kohlenwasserstoffes und der Pikrinsäure in 95-procentigem Alkohol entsteht, ferner durch die Schwerlöslichkeit dieser Pikrinsäureverbindung und durch den Umstand, dass sie selbst mit verdünnterem Alkohol gekocht werden kann, ohne Zersetzung zu erleiden.

Diese Eigenschaften wurden eben von Graebe <sup>2)</sup> und auch von mir benützt, um den Kohlenwasserstoff zu isoliren.

Die Pikrinsäureverbindung schmilzt bei  $220-221^\circ$ .

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., CLVIII, p. 285.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst.

Leider hat Graebe den Schmelzpunkt seiner Substanz nicht mitgeteilt, so dass ein Vergleich nicht möglich war.

	Gefunden.			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{16}H_{10}, C_6H_5(NO_2)_2OH.$
C	61.25	—	—	61.25
H	3.50	—	—	3.04
N	—	10.11	10.18	9.75
O	—	—	—	25.96.

In der von Graebe angegebenen Weise konnte ich auch das von ihm beschriebene rothe Chinon darstellen, und die von diesem Forscher gefundenen Eigenschaften wieder erkennen. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Chinons mit einem Tropfen Kalilauge, so färbt sich die Lösung tiefroth und zeigt eine blaue Fluorescenz.

Das von Graebe beschriebene Nitropyren habe ich ebenfalls dargestellt und fand dessen Schmelzpunkt übereinstimmend mit ihm bei 140 — 142°.

#### Untersuchung der Fraction D.

Die Pikrinsäureverbindung wurde in üblicher Weise durch Ammoniak zerlegt und konnte, da der Kohlenwasserstoff in der kochenden Flüssigkeit schmilzt, leicht durch Waschen mit siedendem Wasser beinahe vollkommen frei von pikrinsaurem Ammoniak erhalten werden. Nach einmaligem Umkrystallisiren schmilzt er bei 105°. Die Temperatur, bei welcher sich der Kohlenwasserstoff verflüssigt, steigt aber bei öfterem Umkrystallisiren bis auf 110°. Aus heiss gesättigten alkoholischen Lösungen scheidet er sich in Gestalt kleiner weicher Nadeln ab, aus weniger concentrirten in grossen, blätterigen Nadeln mit rissigen Rändern.

Beim Sublimiren wird er in flachen Nadeln erhalten, die häufig sich so vereinigen, dass die Substanz das Aussehen von Blättchen erhält, die durch sehr spitze, tief eingeschnittene Zacken begrenzt sind.

#### Dampfdichtenbestimmungen und Analysen.

Dichte	Gefunden.		Berechnet für $C_{15}H_{10}$ .
	6.25	6.58	6.57.

Die Formel  $C_{15}H_{12}$  verlangt 6.63. Die Analysen des Kohlenwasserstoffes aber, sowie die wenigen Versuche, die ich mit der geringen Menge desselben, die ich besass, ausgeführt habe, scheinen mir entschieden für die Zusammensetzung  $C_{15}H_{10}$  zu sprechen.

	Gefunden.		Berechnet für $C_{15}H_{10}$ .
	C	94.72	94.94
H	5.39	5.37	5.27.

Die Formel  $C_{15}H_{12}$  verlangt C = 93.75, H = 6.25.



In Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether, siedendem Alkohol löst sich der Kohlenwasserstoff sehr leicht auf, weniger leicht in kaltem Alkohol.

In der Kälte löst er sich nicht in concentrirter Schwefelsäure bei schwachem Erwärmen aber mit prachtvoll grünlichblauer Farbe, die bei weiterem Erwärmen intensiv blau und erst bei höherer Temperatur braun wird.

Versetzt man die Lösung des Kohlenwasserstoffes in Schwefelkohlenstoff mit Brom, so findet bald Bromwasserstoffentwicklung statt und gleichzeitig scheidet sich eine schwachgelbe, in Blättchen krystallisirende Bromverbindung ab.

Giesst man in eine alkoholische Lösung des Kohlenwasserstoffes etwas mehr als die äquivalente Menge Pikrinsäure in gesättigter alkoholischer Lösung, so erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Ausscheidung von feinen, gelben Nadeln. Es wurde früher mitgetheilt, dass der Kohlenwasserstoff aus einer Pikrinsäureverbindung abgeschieden worden ist, die bei der fractionirten Krystallisation in langen, massiven, rothen, bei circa 185° schmelzenden Nadeln erhalten wurde; die aus dem reinen Kohlenwasserstoff dargestellte wurde bei 184° flüssig und dürfte daher die Identität mit jenen kaum zweifelhaft erscheinen. Es wurde ja auch beim Phenanthren beobachtet, dass dessen Pikrinsäureverbindung unter verschiedenen Umständen verschieden gefärbt, dass sie im reinen Zustande rein goldgelb, bei Gegenwart von Verunreinigungen aber mehr oder wenig roth sei, ohne dass dadurch der Schmelzpunkt geändert wird. (Pittig und Ostermayer, Graebe, Hayduck.)

	Gefunden.	Berechnet für $C_{11}H_{10}, C_6H_3(NO_2)_3, OH.$
Kohlenwasserstoff	45.11	45.35
Pikrinsäure	—	54.65

Das Chinon des Kohlenwasserstoffes erhält man leicht, wenn man eine Lösung desselben in Eisessig mit einer nicht zu concentrirten essigsauren Chromsäurelösung vermischt; die Einwirkung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Man erwärmt zum Schlusse ein wenig und giesst die Masse in Wasser, wodurch ein hell rothgelb gefärbtes Pulver herausfällt, das mit heissem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält es daraus in röthlich gelben Nadeln.

In saurem schwefligsauren Natrium ist es löslich und wird daraus durch Säuren ausgefällt.

Uebergiesst man das Chinon mit Kalilauge von 1:3 specifischem Gewicht, so verwandelt es sich in eine schwarzgrüne, flüssige Masse. Versetzt man eine alkoholische Lösung desselben mit einer Spur eines Alkalis, so lässt sich keine Farbenercheinung beobachten, wie dies

beim Phenanthren- und Pyrenchinon der Fall ist; verdünnt man dann diese Lösung mit Wasser, so trübt sich die Flüssigkeit und es setzen sich Tröpfchen eines farblosen Oeles am Boden des Reagirglases ab.

Die Laubenheimer'sche Phenanthrenchinonreaction tritt bei diesem Chinon nicht ein, es findet nur eine schmutzig-rothe Färbung der Lösung statt, die aber auch entsteht, wenn die Reaction ohne Zusatz von Toluol ausgeführt wird.

Bemerkenswerth ist, dass man auch bei diesem Chinon Diphenyl erhält, wenn man es mit Natronkalk erhitzt.

Es sublimirt in Gestalt sehr feiner; hell orangeroth gefärbter Nadeln, die bei 188—189° schmelzen.

	Gefunden.		Berechnet für $C_{15}H_8O_2$
C	81.46	81.79	81.81
H	3.95	4.03	3.63
O	—	—	14.56

Der zuletzt beschriebene Kohlenwasserstoff ist durch seine Eigenschaften wohl zweifellos als Individuum gekennzeichnet; derselbe hat dieselbe empirische Zusammensetzung wie Bödecker's Idryl, aber mit letzterem sonst nichts gemein. Die blaue Fluorescenz, die Bödecker an den Lösungen seines Idryls beobachtete, besitzt er in viel geringerem Maasse, als die übrigen Kohlenwasserstoffe, die ich daraus isolirt habe.

Ausserdem kommt der in Nadeln krystallisirende Körper, wenn man von der ganz geringen Menge derjenigen Substanz, die Chrysen sein dürfte, absieht, in kleinster Quantität im Stupp vor, während Phenanthren und Pyren weitaus vorwiegen. Es scheint mir also sehr wahrscheinlich, dass Bödecker ein Gemenge von Phenanthren und Pyren in Händen hatte, dessen Analyse zu der von ihm aufgestellten empirischen Formel führte.

Das Idryl Bödeckers ist demnach aus der Reihe der einheitlichen Substanzen auszuscheiden. Da aber ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung  $C_{15}H_{10}$  bisher nicht bekannt war, so schlage ich, um die Nomenclatur nicht unnöthigerweise mit einem neuen Namen zu bereichern, vor, von nun an diesen neuen Kohlenwasserstoff Idryl zu nennen.

Die ausführliche Untersuchung dieses Körpers werde ich in Angriff nehmen, sobald es mir gelungen sein wird, grössere Mengen desselben zu beschaffen.

Sich eine klare Vorstellung über die Constitution des Idryls zu bilden, ist nach dem Vorliegenden wohl nicht möglich, doch möchte ich, mit Rücksicht auf die Diphenylbildung aus dem Chinon, darauf hinweisen, dass derselbe vielleicht, ähnlich wie das Phenanthren als Diphenylenäthylen, so als Diphenylenallylen betrachtet werden könnte.

Wien, Laboratorium des Prof. v. Barth.

**513. Jul. Philipp: Bemerkung.**

(Eingegangen am 26. Novbr.; vorlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Die „zur Kenntniss des Silberultramarins“ betitelte, Heft XVI dieser Berichte befindliche Mittheilung veranlasst mich, lediglich um etwa möglichen Missverständnisse vorzubeugen, zu einer thatsächlichen Bemerkung.

Das Verhalten des bei der Einwirkung von Silbernitrat auf blaues Ultramarin erhaltenen Produkts gegen Salzsäure ist, wie folgt, zu präcisiren:

Wendet man weniger Salzsäure an, als zur Zersetzung nothwendig ist, so wird, wie dies wegen der Anwesenheit von Silbersilicat *a priori* zu erwarten ist, weder in der Kälte, noch in der Wärme Schwefelwasserstoff entwickelt.

Wendet man mehr Salzsäure an, so findet in der Kälte eine unbedeutende, in der Wärme jedoch eine deutlich durch Geruch und Bleipapier wahrnehmbare Schwefelwasserstoffentwicklung statt, welche durch die Einwirkung der Salzsäure auf das gebildete Schwefelsilber veranlasst wird.

Da die gleichzeitig erfolgende Schwärzung des Pulvers unzweifelhaft von der Bildung von Schwefelsilber herrührt, letzteres durch Salzsäure, besonders in der Wärme allmählig zersetzt wird, so muss sich bei der Behandlung eines jeden Silberultramarins, in welchem Zustande der Reinheit sich dasselbe auch befinden mag, unter den letzterwähnten Umständen, mit Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickeln.

Ich knüpfe absichtlich keine weiteren Bemerkungen an diese kurze Notiz, sowie ich überhaupt die Discussion, deren Fortführung mir nach dem in jener Mittheilung angeschlagenen Ton unmöglich und im jetzigen Stadium der Versuche an und für sich resultatlos sein würde, meinerseits hiermit für geschlossen erkläre.

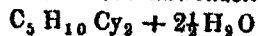
**514. A. Bauer und J. Schuler: Vorläufige Mittheilung über eine Synthese der Pimelinsäure.**

(Eingegangen am 26. November.)

Die Pimelinsäure steht zum Amylenbicyanid in einer ähnlichen Beziehung, wie die Bernsteinsäure zum Aethylenbicyanid und da es bekanntlich gelungen ist, aus Aethylenbicyanid durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung, Bernsteinsäure darzustellen, so lag der Gedanke nahe, die Bildung der Pimelinsäure aus dem Amylenbicyanid zu versuchen.

Untersuchungen, welche bisher in dieser Richtung unternommen wurden, haben jedoch zu keinem befriedigendem Resultate geführt und

namentlich theilte F. Guthrie<sup>1)</sup>, gelegentlich seiner Arbeit über die Derivate der Kohlenwasserstoffe  $C_n H_{2n}$  mit, dass es ihm nicht gelungen ist, aus Amylenbicyanid, pimelinsaures Kalium zu erhalten. Das Amylenbicyanid, welches Guthrie anwendete, war nach der Formel



zusammengesetzt und von ihm aus der Verbindung<sup>2)</sup>  $C_5 H_{10}(NO_2)_2$  mittelst Cyankalium dargestellt worden.

Wir versuchten die Darstellung des Amylencyanids durch directe Einwirkung von Cyanmetallen auf Amylenbromid durchzuführen, allein die Resultate waren stets unbefriedigend, doch liess der Verlauf der beobachteten Erscheinungen vermuthen, dass bei dieser Gelegenheit zwar Amylenbicyanid gebildet, dieses jedoch alsbald weiter zersetzt wird.

Es wurde demgemäss der Versuch in der Weise abgeändert, dass man, während die Reaction des Cyanmetalles auf das Amylenbromid stattfand, auch die Einwirkung des Kaliumhydroxydes vor sich gehen liess, indem man ein Gemisch von Cyankalium mit Amylenbromid in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler erhitzte und eine alkoholische Kalilösung langsam zufließen liess.

Nachdem die Einwirkung eingetreten war, begann eine starke Entwicklung von Ammoniak, welche allerdings zum Theil auf Rechnung der Zersetzung des Cyankaliums zu setzen ist.

Das Erhitzen wurde etwa durch 36 Stunden fortgesetzt, hierauf der Alkohol im Wasserbade abdestillirt, wobei eine nicht unbedeutliche Menge von Monobromamylen  $C_5 H_9 Br$  mit den Weingeistdämpfen überging. Der Rückstand wurde, nach Zersetzung des unzersetzt gebliebenen Cyankaliums mit verdünnter Schwefelsäure, mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und die hiebei resultirende kleine Menge einer stark sauer reagirenden Flüssigkeit mit Wasser aufgenommen, mit Ammoniak abgesättigt und hierauf, nach Verjagung des überschüssigen Ammoniaks durch Erhitzen im Wasserbade, mit Chlorkaliumlösung versetzt.

Es schied sich hiebei eine geringe Menge eines harzigen Körpers mit etwas Gyps gemengt aus; durch Filtration durch ein feuchtes Filter wurde aber die Lösung des vorhandenen Calciumsalzes völlig klar erhalten.

Beim Erwärmen dieser klaren Lösung schied sich sofort eine reichliche Menge eines aus undeutlich krystallinischen Flocken und Körnern bestehenden Niederschlages aus, welcher somit die charakteristische Eigenschaft des pimelinsauren Calciums zeigte, auf die Hlasiwetz und v. Grabowsky<sup>3)</sup> aufmerksam gemacht haben und welche

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie u. Pharmacie, Bd. 121, pag. 117.

<sup>2)</sup> Annalen der Chemie u. Pharmacie, Bd. 119, pag. 83.

<sup>3)</sup> Sitzungsberichte der k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, Bd. 55, 2, pag. 404.

diese Forscher benutzten, um die Pimelinsäure aus der Schmelze abzuscheiden, die beim Erhitzen von Camphersäure mit Kalihydrat entsteht.

Der von uns erhaltene Kalkniederschlag wurde mit Wasser gewaschen, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die in Freiheit gesetzte Säure durch Ausschütteln mit Aether isolirt, durch Abdampfen, Wiederlösen in Wasser und Kochen mit Thierkohle gereinigt.

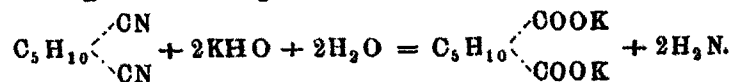
Aus der nach der Abscheidung des Kalkniederschlages durch Aufkochen abfiltrirten Flüssigkeit wurde ebenfalls durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether eine Säure isolirt, welche etwas Ameisensäure enthielt und mit der aus dem Kalkniederschlage erhaltenen Säure isomerisch zu sein scheint, bisher jedoch noch nicht in ganz reinem Zustande dargestellt wurde.

Die aus dem Kalkniederschlage erhaltene feste, krystallisirbare Säure halten wir nach den bisher beobachteten Eigenschaften für Pimelinsäure, welche mit der von Hlasiwetz und v. Grabowsky aus Camphersäure erhaltenen identisch sein dürfte. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.2576 Gr. Substanz über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0.4916 Gr. Kohlensäure und 0.1780 Gr. Wasser.

	$C_7H_{13}O_4$	
	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	52.50	52.04
Wasserstoff	7.50	7.67

Die Pimelinsäure entsteht bei der in Rede stehenden Reaction, durch die Einwirkung des Amylenbicyanids auf das Kaliumhydroxyd, nach folgender Gleichung:



Die weitere Untersuchung dieser Säure, mit welcher wir beschäftigt sind, wird über die nähere Constitution derselben und ihre Beziehung zu der von Wirz, Laurent, Arppe und Anderen beschriebenen Pimelinsäuren Aufschluss geben.

Vorversuche, welche von uns mit Pimelinsäure aus Camphersäure bereits durchgeführt wurden, lassen auch die Hoffnung berechtigt erscheinen, aus dieser Säure sauerstoffreichere Säuren zu erhalten, welche zu ihr in demselben Verhältnisse stehen wie Weinsäure und Aepfelsäure zur Bernsteinsäure.

515. Th. Dietl und V. Merz: Ueber Derivate des Naphtochinons.  
(Eingegangen am 27. November.)

Von den in mancher Hinsicht beachtenswerthen Derivaten des Naphtochinons sind bis jetzt verhältnissmässig nur wenige bekannt, somit schienen weitere Untersuchungen von Interesse zu sein.

Wir haben mit dem Studium von Abkömmlingen zunächst des Oxynaphtochinons, der sog. Naphtalinsäure, begonnen.

Diese Substanz wird, wo es auf grössere Mengen ankommt, vortheilhaft durch Kochen von Diimidonaphtol oder dessen Chlorhydrat mit Sodalösung erzeugt und schliesslich durch Salzsäure abgeschieden.

Wie das Diimidonaphtol dürften sich auch andere Diimidkörper z. B. das Diimidoamidoresorcin verhalten und hoffen wir hierüber demnächst mittheilen zu können.

Durch Brom in siedender Eisessiglösung geht die Naphtalinsäure glatt über in die gut krystallisirende Monobromnaphtalinsäure



deren Salze ebenfalls leicht krystallisiren und durchweg schön gefärbt sind.

Ist bei überschüssigem Brom auch Jod zugegen, so entstehen unter den vorhin angeführten Umständen höher gebromte Naphtalinsäuren.

Mehr Schwierigkeiten bietet die Darstellung von nitrirten Oxynaphtochinonen. Durch vorsichtiges Operiren haben wir indessen eine Nitronaphtalinsäure erhalten, die für sich und ebenso in ihren Salzen durch Krystallisationsfähigkeit und schöne Farbe ausgezeichnet ist.

Wir gedenken die angedeuteten Untersuchungen weiter zu führen und werden namentlich trachten, die erlangten Halogen- und Nitroderivate in Oxysubstitutionsprodukte zu verwandeln. Ueber das Resultat dieser Untersuchungen soll später im Zusammenhang berichtet werden.

Zürich, November 1877.

516. F. Kräftt: Ueber die Destillation des Ricinusöls im luftverdünnten Raume.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 27. November.)

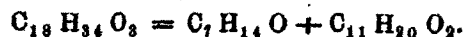
Der Einfluss der bald spaltenden, bald condensirenden hohen Temperatur in Verbindung mit dem der Luft, welche namentlich stark erhitzte Fettkörper energisch oxydirt, macht sich oft bei der trockenen Destillation dieser letzteren unter gewöhnlichen Bedingungen in störender Weise geltend, sobald es sich hierbei darum handelt, die einzelnen Produkte rein zu gewinnen oder eingehender zu studiren — und so

lassen die auf diesem Gebiete gemachten Erfahrungen sowohl in Bezug auf Vollständigkeit, wie auf Uebereinstimmung noch manches zu wünschen übrig. Es schien mir, als müssten sich auf diesem Felde weit einfachere Resultate erhalten lassen, wenn man die genannten complicirenden Einflüsse möglichst beseitigte, was sich z. B. mit Hilfe einer Wasserluftpumpe unschwer bewerkstelligen lässt. Dergestalt mit einigen Fetten, besonders mit Ricinusöl gemachte Versuche bestätigen meine Erwartung.

Destillirt man Ricinusöl für sich unter sehr schwachem Druck, so erhält man ein farbloses, öliges Destillat, dessen Menge meist zwischen einem Drittheil und der Hälfte vom Volumen des angewandten Oeles schwankte, daneben wenig einer wässrigen Flüssigkeit, während der Rückstand in der Retorte zu einer schwammigen, verseifbaren Masse erstarrt.

Das übergegangene Oel besteht etwa zur Hälfte aus Oenanthol, welches daraus nach dem Trocknen durch zwei- oder dreimalige Rectification im luftverdünnten Raume ganz rein erhalten wird: für diesen Körper weitaus die beste Gewinnungsmethode. — Das Thermometer steigt nach Beseitigung des Oenanthols bei weiter fortgesetzter Destillation fast plötzlich um mehr als  $100^{\circ}$  und bleibt dann wieder lange stationär. Der jetzt übergehende, in der abgekühlten Vorlage alsbald krystallinisch erstarrende Körper scheint ein neues Glied der Oelsäurereihe zu sein. Zwei Verbrennungen der freien Säure sowie Metallbestimmungen des schön krystallisirten Barytsalzes und des Silbersalzes führen zur Formel  $C_{11}H_{20}O_2$ . Sowohl das nach wiederholter Rectification scharf ausgepresste Rohprodukt, als die aus zwei successiven Krystallisationen des Barytsalzes abgeschiedene freie Säure schmolz bei  $24.5^{\circ}$ . Der Siedepunkt lag unter ca. 90 Mm. Druck bei  $198-200^{\circ}$ . Hr. F. Becker, welcher den Körper in Bezug auf seine chemische Individualität, die natürlich durch obige Daten noch nicht über jeden Zweifel erhoben ist, noch genauer prüfen und das specielle Studium desselben ausführen wird, soll seiner Zeit darüber berichten. Für heute sei nur kurz bemerkt, dass die Säure beim Schmelzen mit Kalihydrat Essigsäure und Nonylsäure liefert, und ferner, dass sie sich mit Brom zu einem bei ca.  $38^{\circ}$  schmelzenden, krystallinischen Additionsprodukt vereinigt, welchem durch alkoholisches Kali leicht Bromwasserstoff entzogen wird. — Vielleicht lässt sich Wasserstoff zu dieser neuen Säure addiren und so die gesättigte Säure  $C_{11}H_{22}O_2$  darstellen, während andererseits Wasserstoffentziehung zu einer ebenfalls noch unbekanntem Homologen der Stearolsäure führen würde. — Der Rest des aus Ricinusöl erhaltenen Destillates, unter obigem Druck grösstentheils bei  $250-265^{\circ}$  übergehend, soll auf seine näheren Bestandtheile geprüft werden, sobald auch die freie Ricinusölsäure auf ihr Verhalten mehrseitig untersucht sein wird. Das Studium der letzteren

wird insbesondere noch dadurch wünschenswerth, dass Oenanthol und die neue Säure sich als glatte Spaltungsprodukte der für dieselbe angenommenen Formel darbieten:



Schliesslich sei noch erwähnt, dass in dem mitgetheilten, wie in manchen anderen Fällen für die Ausführung im Grossen die Ersparniss an Feuerungsmaterial und Arbeitszeit keineswegs gleichgültig sein kann. Ausserdem gelingt die Trennung verschieden siedender Flüssigkeiten häufig mit weit grösserer Schärfe im luftverdünnten Raume, als unter gewöhnlichem Druck.

Basel, Universitäts-Laboratorium, November 1877.

517. W. v. Miller: Zur Geschichte der Methylcrotonsäure.  
(Eingegangen am 27. November.)

Die Notiz von Rücker im letzten Hefte dieser Berichte veranlasst mich zu nachstehender Mittheilung.

Neubauer hat (Annal. d. Chem. u. Pharm. 106, 62.) bei Oxydation der Valeriansäure mit übermangansaurem Kali eine krystallisirte Säure erhalten, welche er nach einigen Eigenschaften und nach dem Silbergehalt des Silbersalzes für Angelicasäure hielt. Da nun Valeriansäure aus Amylalkohol ausser Dimethylpropionsäure gewöhnlich auch Aethylmethyllessigsäure enthält und die Säure von der Zusammensetzung der Angelicasäure nur aus einer der beiden Valeriansäuren entstanden sein konnte, so war es von Interesse, die Säure Neubauers einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Bei Wiederholung des Versuchs von Neubauer bekam ich neben anderen Oxydationsprodukten der Valeriansäure eine schön krystallisirte Säure, deren Analyse gut auf die Zusammensetzung einer Angelicasäure stimmte und die nach den bisherigen Versuchen Methylcrotonsäure zu sein scheint. Sie schmilzt aber nicht bei 62.5°, sondern bei 69.5°, also merkwürdigerweise bei derselben Temperatur, bei welcher die Chlormethylcrotonsäure von Rücker schmilzt. Sie konnte von verschiedenen Darstellungen nie von einem anderen Schmelzpunkt erhalten werden.

Es scheint demnach die von Frankland und Duppa und späteren Untersuchern dargestellte Methylcrotonsäure nicht ganz reines Produkt gewesen zu sein.

Ich bin eben damit beschäftigt, Methylcrotonsäure nach der Methode von Frankland und Duppa darzustellen, um sie mit der aus Valerian-



säure erhaltenen zu vergleichen, ganz besonders zu sehen, ob sie nicht nach vollständiger Reinigung auch den Schmelzpunkt  $69.5^{\circ}$  besitzt.

München, Erlenmeyers Laboratorium.

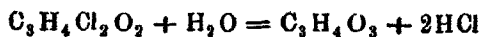
**518. H. Beckurts und R. Otto: Weitere Beiträge zur Kenntniss der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure.**

(Aus dem Laboratorium des Polytechnicum [Carolo-Wilhelminum] zu Braunschweig.)

(Verlesen in der Sitzung von Herrn (Tiemann.)

**I. Verhalten der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure gegen Wasser.**

Während die Salze der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure sich mehr oder weniger leicht in Chlormetalle und  $\alpha$ -Monochloracrylsäure<sup>1)</sup> zerlegen, lässt sich die wässrige Lösung der Dichlorpropionsäure unter gewöhnlichem Druck ohne wesentliche Zersetzung zu erliden kochen. Das nach achttägigem Erhitzen aus einer solchen Lösung dargestellte Silber-salz enthielt 43.8 pCt. Ag. Dichlorpropionsaures Silber verlangt 43.2 pCt. Ag. Wird aber ein Gemisch gleicher Theile Dichlorpropionsäure und Wasser im geschlossenen Rohre auf  $120$ — $150^{\circ}$  erhitzt, so wird die Säure, wie bei Einwirkung von 1 Mol.  $Ag_2O$  oder  $Ag_2CO_3$ <sup>2)</sup> nach Gleichung:



glatt in Pyrotraubensäure umgewandelt, welche durch die Analyse ihres wohl charakterisirten Silbersalzes constatirt wurde. Aus der so resultirenden concentrirten braunen Lösung von Pyrotraubensäure lässt sich durch fraktionirte Destillation nur der geringste Theil der Säure isoliren, da der grössere Theil derselben dabei in von uns nicht näher untersuchte syrupförmige Produkte verwandelt wird, welche höchst wahrscheinlich mit den von Böttlinger<sup>3)</sup> beobachteten und beschriebenen Condensationsprodukten der Pyrotraubensäure identisch sind. Ebenso entstehen derartige Produkte in vorwiegender Menge, wenn man die Dichlorpropionsäure mit Wasser auf  $180$ — $200^{\circ}$  erhitzt. Auch der Aethyläther der Dichlorpropionsäure wird bei anhaltendem Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre auf  $150^{\circ}$  in Pyrotraubensäure übergeführt. Ausserdem bildet sich bei der Reaction eine geringe Menge einer specifisch leichteren ätherisch riechenden Flüssigkeit, die wir nicht näher untersucht haben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1876; X, 1948.

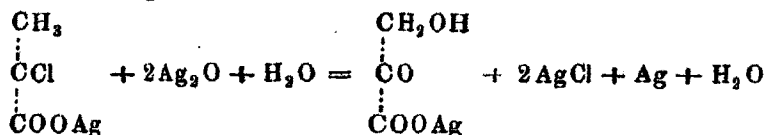
<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 265.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. Bd. 188, S. 298.

## II. Verhalten der $\alpha$ -Dichlorpropionsäure gegen überschüssiges Silberoxyd.

Wir haben in unseren früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> die Zersetzungen besprochen, welche die  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure unter der Einwirkung von  $\text{Ag}_2\text{O}$  oder  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  erleidet, wodurch sie zunächst in  $\alpha$ -Monochloracrylsäure, dann in Pyrotraubensäure und schliesslich bei Einwirkung von  $\text{Ag}_2\text{O}$  im Ueberschuss bei Siedhitze und schon bei  $30-40^\circ$  in  $\text{CO}_2$  und Essigsäure übergeführt wird.

Da nun Klimenko die Vermuthung ausgesprochen hat<sup>2)</sup>, dass seine aus Pyrotraubensäure dargestellte, mit der unsrigen identische Dichlorpropionsäure, durch Behandlung ihres Aethyläthers mit  $\text{Ag}_2\text{O}$ , vor dem Zerfallen in  $\text{CO}_2$  und Essigsäure, Carbacetoxylsäure im Sinne der Gleichung:



lieferne, aber seitdem auf die Frage nicht wieder zurückgekommen ist, so hielten wir uns für berechtigt, dieselbe von Neuem einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen,

Klimenko trug den Aether und frisch gefälltes  $\text{Ag}_2\text{O}$  portionsweise in einen mit wenig Wasser gefüllten Kolben und schüttelte bis zur Auflösung des Aethers. Die vom überschüssigen  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}$  und  $\text{AgCl}$  abfiltrirte Flüssigkeit lieferte ihm warzenförmige Krystalle eines Silbersalzes, dessen Silbergehalt (51.9 pCt.) der Zusammensetzung des carbacetoxylsauren Silbers, welches 51.2 pCt.  $\text{Ag}$  enthält, entsprach.

Wir liessen, entsprechend den Versuchsbedingungen von Klimenko,  $\text{Ag}_2\text{O}$  auf  $\alpha$ -Dichlorpropionsäureäthyläther bei Gegenwart von Wasser und bei gewöhnlicher Temperatur einwirken. Erst nach drei Wochen war bei Anwendung von 8.5 Gr. Aether und häufigem Umschütteln die Verseifung desselben beendet und eine Flüssigkeit entstanden, die beim Erwärmen kein  $\text{AgCl}$  mehr abschied, ein Beweis für die Abwesenheit von  $\alpha$ -dichlorpropionsauren und  $\alpha$ -monochloracrylsauren Silber in derselben. Während der Zersetzung trat fortwährend Kohlensäure (nachgewiesen durch Einleiten des Gases in Kalkwasser) auf. Sobald die Flüssigkeit beim Erwärmen kein Chlorsilber mehr fallen liess, wurde vom  $\text{Ag}_2\text{O}$  u. s. w. abfiltrirt und das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuo über Schwefelsäure eingedunstet. Es resultirte reines essigsäures Silber (gef. 64.3 pCt.  $\text{Ag}$ ; ber. 64.7 pCt.  $\text{Ag}$ ).

<sup>1)</sup> A. a. O.

<sup>2)</sup> Ueber die Einwirkung von  $\text{Ag}_2\text{O}$  auf das dichlorpropionsaure Aethyl (auf der Pyrotraubensäure). Vorläufige Mittheilung. Diese Berichte VII, 1406.

Mehrere so ausgeführte Versuche, über deren Einzelheiten wir an einem anderen Orte berichten werden, ergaben das gleiche Resultat, und ebenso erhielten wir aus einer wässrigen Lösung der freien Dichlorpropionsäure (1 Mol.), bei Einwirkung von  $2\frac{1}{2}$  Mol., d. i. der zur Ueberführung der Dichlorpropionsäure in Carbacetoxyssäure nach obiger Gleichung erforderlichen Menge  $Ag_2O$ , nur essigsaures Salz. Nach diesen Versuchsergebnissen glauben wir behaupten zu dürfen, dass die  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure bei Einwirkung von überschüssigem  $Ag_2O$  zunächst in  $\alpha$ -Monochloracrylsäure, dann in Kohlensäure und Essigsäure, nicht aber zuvor in Carbacetoxyssäure umgewandelt wird. Vermuthlich ist das von Klimenko analysirte Salz ein unreines gewesen. Wir machen beiläufig darauf aufmerksam, dass die Bildung einer Säure von der Constitution der Carbacetoxyssäure aus der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure resp. der aus ihr entstehenden  $\alpha$ -Monochloracrylsäure unter den angegebenen Bedingungen wenig Wahrscheinlichkeit hat.

Ebenso haben wir entgegen den Angaben von Klimenko<sup>1)</sup> bei Einwirkung von Bariumhydroxyd auf  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure keine Carbacetoxyssäure erhalten können. Eine wässrige Lösung von Dichlorpropionsäure wurde mit überschüssigem Bariumhydroxyd beiläufig eine halbe Stunde gekocht und nach Entfernung des Baryts mittelst Schwefelsäure die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess beim Verdampfen eine syrupförmige Säure, die durch die Analyse ihres Calciumsalzes als Pyrotraubensäure erkannt wurde (gef. Ca 18.1 pCt.; ber. 18.6 pCt.).

Wir erwähnen schliesslich, dass auch die Analysen der von dem Einen von uns aus  $\alpha$ -Dichlorpropionitril durch Kochen mit Barytwasser vor längerer Zeit erhaltenen chlorfreien Bariumsalze mehr oder weniger auf pyrotraubensaure Salze stimmen.<sup>2)</sup>

### III. Krystallisation der $\alpha$ -Dichlorpropionsäure.

Wir haben früher angegeben<sup>3)</sup>, dass die  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure noch nicht bei  $-8^\circ$  erstarre. Diese Angabe können wir nicht mehr aufrecht halten. Als ungefähr 15 Gr. der Säure im verflossenen Winter einige Tage unter  $0^\circ$  in einem geschlossenen Gefässe gestanden hatten, war Erstarrung zu einer der Monochloressigsäure ähnlichen, aus kleinen Blättchen bestehenden Masse eingetreten, welche erst nach Monaten (über  $15^\circ$ ) wieder flüssig wurde. Einmal beobachteten wir auch, dass eine kleine Menge der aus wässriger Lösung durch Schwefelsäure abgeschiedenen Säure in kurzer Zeit bei  $-3^\circ$  fest wurde, während andere Mengen in einer aus Schnee und Kochsalz

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 468; V, 477.

<sup>2)</sup> R. Otto, über Einwirkung von Chlor auf Cyanäthyl. Ann. Chem. Pharm. Bd. 132, S. 181.

<sup>3)</sup> Diese Berichte IX, 1876.

bestehenden Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnten, selbst nicht nach Hinzufügung einer geringen Menge der festen Säure. Da die aus wässriger Lösung, z. B. mittelst Salpetersäure, abgeschiedene Dibrompropionsäure (aus Acroleindibromid) nach den Beobachtungen von Linnemann<sup>4)</sup> ein Hydrat ist, so vermutheten wir zunächst, dass das Erstarren unserer Säure auf einer Hydratbildung beruhe. Es zeigte sich aber, dass die erstarrte Säure die Zusammensetzung der wasserfreien Dichlorpropionsäure besitzt. Beiläufig erwähnen wir, dass diese Säure nicht, wie die Dibrompropionsäure, aus ihrer Lösung in Wasser durch Salpetersäure abgeschieden wird, wohl lässt sie sich aber durch Salze (z. B. NaCl) aus der Lösung fällen.

**519. H. Beckurts und R. Otto: Zur Kenntniss des festen Dichlorpropionitrils.**

(Aus dem Laboratorium des Polytechnicum (Carolo-Wilhelminum) zu Braunschweig.)

(Eingegangen am 29. October.)

Wir haben der Gesellschaft bereits mitgetheilt<sup>1)</sup>, dass sich das bei Einwirkung von Chlor auf Propionitril neben dem flüssigen  $\alpha$ -Dichlorpropionitril in grösserer oder geringerer Menge bildende feste Disubstitut durch Behandlung mit Schwefelsäure, sowie mit einem Gemisch dieser Säure und Weingeist in dieselben Zersetzungsprodukte überführen lässt, die aus dem flüssigen Dichlorpropionitril unter gleichen Bedingungen entstehen und auf Grund dieser Thatsachen die Vermuthung ausgesprochen, dass das feste Disubstitut ein Polymeres des flüssigen sei. Es ist uns nunmehr gelungen, das flüssige Nitril in die feste Modification umzuwandeln. Wird jenes mit Kalium, Natrium oder Natriumamalgam am Rückflusskühler längere Zeit gekocht, so bildet sich unter Abspaltung von Cyan und Chlor als Cyanmetall resp. Chlormetall festes bei 73.5° schmelzendes Dichlorpropionitril. Die Menge des so entstehenden Disubstitutes ist eine verhältnissmässig geringe, da ausser den angegebenen Zersetzungsprodukten vorwiegend dunkelbraun gefärbte, zum Theil in Wasser lösliche, zum Theil in diesem, sowie auch in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche amorphe Körper gebildet werden. Wir vermuthen hiernach, dass das feste Disubstitut sich ebenso zu dem flüssigen verhält, wie das zuerst von Frankland und Kolbe<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Kalium auf Propionitril dargestellte sogenannte Kyanäthin zu dem

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1097.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1593; X, 263.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. Bd. 65, S. 269.

Cyanäthyl d. h. ein Chlorsubstitutionsprodukt des Kyanäthins ist und sind damit beschäftigt, diese Annahme experimentell zu prüfen.

Wir wollen bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt lassen, dass auch bei gewöhnlicher Temperatur sich das flüssige Dichlorpropionitril in die feste Modification umwandeln kann. Eine Portion des reinen flüssigen Disubstituts erstarrte in einem nicht völlig schliessenden Gefässe unter Abspaltung reichlicher Mengen von HCl innerhalb mehrerer Monate fast vollständig zu reinem festem Dichlorpropionitril. Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, die Bedingungen, unter denen diese Umwandlung vor sich geht, zu fixiren.

**520. Louis Henry: Ueber die Aetherbildung der organischen Säuren mittelst Salzsäure.**

(Eingegangen am 26. Novbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

In letzter Nummer dieser Berichte, ist man in zwei ganz von einander unabhängigen Aufsätzen, auf die Aetherbildung der organischen Säure mittelst HCl zurückgekommen.

Ich habe mich seit einiger Zeit mit der Sache beschäftigt; ich wollte noch etwas warten, um dann die Resultate einiger Experimente zu veröffentlichen. Da aber der Gegenstand gerade wieder an der Tagesordnung ist, so habe ich mich entschlossen, ihn jetzt zu besprechen.

Von den zahlreichen Methoden der Aetherbildung wird die obige am meisten angewendet; die Theorie dieses Processes ist aber, wie mir scheint, keine befriedigende.

Man verdankt, nach Hrn. Friedel<sup>1)</sup> die Aetherbildung unter diesen Umständen der Einwirkung von Säurechloriden auf Alkohole.

Beim ersten Anblicke scheint dies sehr einfach: Hr. Friedel hat in der That festgestellt, dass die organischen Säuren durch Einwirkung von HCl in ihre Chloride übergeführt werden.

Wir müssen aber hinzufügen, dass diese Reaction stattfindet in Gegenwart von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2)</sup> des stärksten Entwässerungsmittels, wel-

<sup>1)</sup> Comptes rendus. Séance du 31. mai 1869, T. 68, p. 1557.

<sup>2)</sup> Ich halte es nicht für unnützlich, bei dieser Gelegenheit in's Gedächtniss zu rufen, dass ich, der erste nach meiner Meinung, schon im Jahre 1866, ein Säurechlorid dargestellt habe, durch directe Einwirkung von HCl auf Säure in Gegenwart eines Wasserentziehungsmittels. Wenn man gasförmige Salzsäure über Chromsäureanhydrid CrO<sub>3</sub> leitet, welche man in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> suspendirt hält, so bekommt man sofort eine grosse Menge Chromylchlorid CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Siehe meine Notiz: „Bulletins de l'Academie royale de Belgique, Tome XXI (2) p. 233.“ Es wird sicher nützlich sein, hier an diese Thatsache zu erinnern, denn es scheint mir, dass sie der Aufmerksamkeit der Chemiker entgangen ist; ich habe sie weder in dem Jahresbericht, noch in dem neuen Handwörterbuch von Fehling vorgefunden.

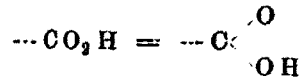
ches das gebildete Chlorid sofort gegen die Einwirkung des Wassers schützt. Diese Bedingungen sind wesentlich ganz andere, wie die bei der Reaction von H Cl auf organische Säuren in der Gegenwart von Alkoholen.

Es kommt noch eine zweite Schwierigkeit hinzu: wenn, nach der Theorie des Hrn. Friedel, ein Säurechlorid sich bildete, würde dasselbe bei seiner Entstehung in Gegenwart von Alkohol und Wasser sich befinden. Man kann nun voraussehen und das Experiment bestätigt die Vermuthung, dass nach den Principien der Thermochemie, das Säurechlorid eher auf das Wasser als auf den Alkohol reagiren würde. Es ergibt sich in der That aus den Experimenten des Hrn. Berthelot und Louguinine, dass bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Wasser sich Wärme bildet, und dagegen bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Alkohole Wärme gebunden wird<sup>1)</sup>.

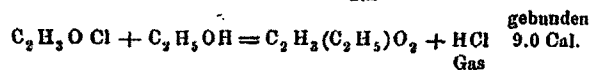
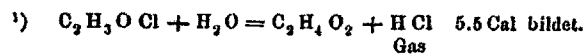
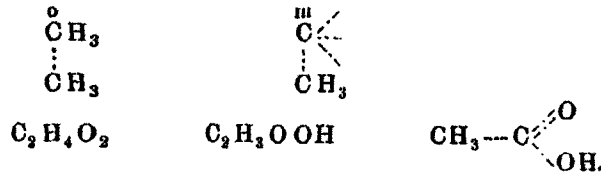
Die geistreiche Theorie des Hrn. Friedel hat dann keine genügende Basis und die Reaction, welche er zum beweisen anführt, findet nicht statt. Bis jetzt hat man jedoch noch keine andere Theorie geschaffen.

Nach meiner Meinung gelangt man zu einer befriedigenden Erklärung dieses Processes, (der sehr sonderbar erscheint, weil man nach der Reaction die Salzsäure in Wasser aufgelöst neben den gebildeten Aether vorfindet) wenn man die wirkliche Natur der organischen Säure betrachtet.

Das Carboxyl, welches sie enthalten, ist ein Oxyd und ein Hydroxyd

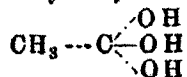


und darnach kann man annehmen, die Säuren seien die Oxyhydroxyde der kohlenstoffhaltigen Radicale. Als Beispiel für unsere Erklärung wollen wir die Essigsäure anführen. Diese Säure ist das Oxyhydroxyd des dreiwertigen Radicales Aethenyl  $\text{C}_2\text{H}_3$ , wie Hofmann sagt,



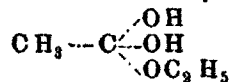
Berthelot und Louguinine. Annales de Chimie et de Physique T. 21 (6), p. 289. Comptes rendus T. LXXXII, p. 361.

Wie alle Oxyde oder Anhydride verbindet sich die Essigsäure mit Wasser und gibt das Trihydroxyd oder Aethenylcarberin



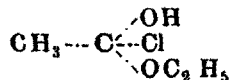
und dies ist die wirkliche Essigsäure. Es ist in der That wohl bekannt, dass die ganz reine Essigsäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  Lakmus nicht röthet und die meisten Carbonate nicht angreift.

Die Hydroxyde der positiven Radicale oder Alkohole sind dem Wasser ähnlich und reagiren auf dieselbe Weise mit Säure, so wird Aethylalkohol mit Essigsäure ein Aethenylmonoäthylin bilden.

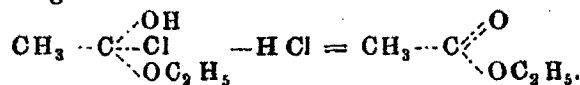


das als zweiwerthiger Alkohol betrachtet werden muss. Analoge physikalische Erscheinungen finden statt, wenn man  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  mit  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  mischt. Im letzten Fall bildet sich ein wirklicher Aether und der Säurecharacter ist ganz verschwunden; Pelouze hat schon vor 45 Jahren angegeben, dass das Gemisch  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  nicht sauer reagirt und nicht Carbonate angreift. Dagegen ist  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  die wirkliche Essigsäure.

Bei der Einwirkung von Salzsäure wird diese Art Glycol theilweise in Aether übergeführt und es wird Wasser und Chloro-äthyläthylin gebildet.

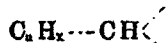


Andererseits ist es bewiesen, dass die zwei Radicale OH und Cl an einem einzelnen Kohlenstoffatom nicht verbleiben können; das Monochlorhydrin wird dann durch Verlust von HCl in das correspondirende Anhydrid, welches nichts anderes ist als Essigsäureäthyläther, übergeführt.

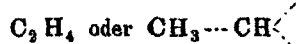


Die Salzsäure-Aetherbildung, welche hier nur eine vorläufige ist, bestätigt sich immer, wenn in den Alkoholderivaten das Hydroxyl fehlt; so ist es bei den Aldehyden der Fall.

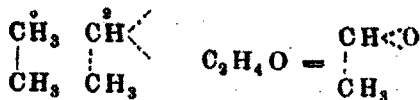
Die Aldehyde sind, wie bekannt, Oxyde oder Anhydride besonderer zweiwerthiger Radicale.



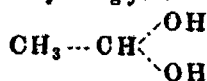
Das Aldehyd  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  ist das Oxyd des zweiwerthigen Radicales



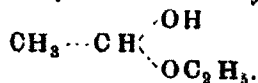
Aethyliden.



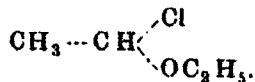
Es verbindet sich noch energischer wie die Säure mit Wasser und Alkohol und giebt Aethylidenglycol



oder mit Alkohol zu Aethylidenmonoäthylin

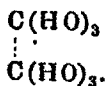


Wie Hr. Wurtz es bestätigt hat, liefert dieses Monoäthylin, unter Einwirkung von Salzsäure, das beständige Aethylenchloräthylin

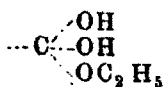


Die Erklärung der classischen Reaction ist sehr einfach und scheint mir die Wahrheit auszudrücken. Ich halte es für überflüssig, noch hinzuzufügen, dass dieser Mechanismus der Aetherbildung auch bei den mehrbasischen Säuren und bei den mehratomigen Alkoholen vor sich geht.

Man versteht hierdurch, warum es unbedingt nöthig ist, trockene Salzsäure und wasserfreien Alkohol und Säure anzuwenden. Dies ist überhaupt bei der Oxalsäure leicht zu constatiren. Der Aethyl-oxal-säureäther wird bekanntlich sehr leicht erhalten durch Einwirkung von HCl auf trockene Oxalsäure  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  und wasserfreien Alkohol; dies ist nicht der Fall, wenn man krystallisirte Oxalsäure anwendet  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  oder



Dieser Körper ist in der That nicht im Stande, das alkoholische Derivat



zu liefern.

Hierdurch erkläre ich mir auch den Vorgang bei der Methode der Glycerin-dichlorhydrin Bereitung des Hrn. Berthelot, welche er, wie er selbst angiebt, durch Zufall gefunden hat <sup>1)</sup>.

Diese Methode besteht, wie bekannt, in der Sättigung eines Gemisches von Essigsäure und Glycerin mit gasförmiger Salzsäure in bestimmten Verhältnissen, welches längere Zeit mässig erwärmt wird.

<sup>1)</sup> Chimie organique fondée sur la synthèse T. II, p. 119.



Die directen Produkte dieser Reaction sind Acetine und Chloroacetine von Glycerin, von dem man eine grosse Menge in den Rückständen der Destillation unterworfenen Gemisches vorfindet. Es sind dies Essigätherderivate, welche bei Einwirkung von erwärmter Salzsäure sich ausschliesslich in Salzsäureäther und namentlich in Dichlorhydrin umwandeln. Die Salzsäure nämlich zersetzt leicht den Essigsäureäther, indem sich die Essigsäure wieder herstellt und Salzsäureäther giebt.

Ich behalte mir vor, später auf das Thema der Aetherbildung im Allgemeinen zurückzukommen.

Louvain, den 20. November 1877.

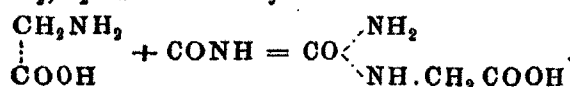
### 521. P. Schwebel: Ueber aromatische Hydantoine.

I. Mittheilung.

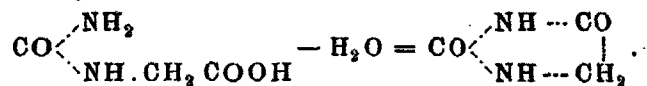
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXLVII.)

(Eingegangen am 15. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Durch Anlagerung der Cyansäure CONH an das Glycocoll  $C_2H_5(NH_2)O_2$  entsteht die Hydantoinsäure:

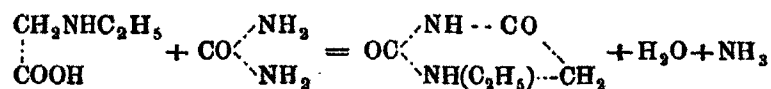


Durch Austritt von Wasser  $H_2O$  erhält man aus der Hydantoinsäure das Hydantoin:



Letzteres lässt sich wieder in die Hydantoinsäure überführen durch Aufnahme von  $H_2O$ , wie es durch Kochen mit Baryhydrat geschieht.

Auf anderem Wege ist das Hydantoin oder vielmehr das homologe Methyl- und das Aethylhydantoin, nämlich durch Zusammenschmelzen von Sarkosin bez. Aethylglycocoll mit Harnstoff dargestellt worden. Hierbei tritt Ammoniak und Wasser aus.

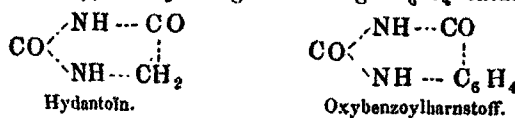


Auf Grund dieser Reactionen sind folgende Verbindungen dargestellt und näher untersucht worden:

Die Hydantoinsäure durch Kochen von Hydantoin mit Baryhydrat, (Herzog, Ann. Chem. u. Pharm. CXXXVI, 278) und Aethylhydantoin durch Zusammenschmelzen von Aethylglycocoll und Harnstoff, (Heintz, Ann. Chem. u. Pharm. CXXXIII, 65).

Ferner sind Methylhydantoinsäure und nebenbei Methylhydantoin bei der Einwirkung von cyansaurem Kalium und schwefelsaurem Ammonium auf Sarkosin, und Methylhydantoinsäure beim Kochen von Sarkosin und Harnstoff mit Baryhydrat erhalten worden, (Baumann und Hoppe-Seyler, d. Ber. VI, 35; E. Salkowsky, d. Ber. VI, 116).

Soweit die Verbindungen aus der Fettreihe. Von aromatischen Hydantoinen ist unter andern die sog. Uramidbenzoësäure dargestellt worden durch Zusammenbringen von schwefelsaurer Amidbenzoësäure und Kaliumcyanat, (Menschutkin, Ann. Chem. u. Pharm. CLIII, 83). Es entstehen auf diese Weise Hydantoinsäuren und Hydantoinne, welche an Stelle der Gruppe  $\text{CH}_2$  die gleichwerthige  $\text{C}_6\text{H}_4$  enthalten



Dagegen ist es noch nicht versucht worden, die obigen Reactionen auf diejenigen Glycocolle anzuwenden, welche halb der Fettreihe, halb der aromatischen angehören, in welchen der Wasserstoff der Gruppe  $\text{NH}_2$  durch Phenyl  $\text{C}_6\text{H}_5$  und Toly  $\text{C}_7\text{H}_7$  ersetzt ist. Mit den Reactionen dieses Phenyl- und Tolyglycocoll sollen sich die folgenden Zeilen beschäftigen.

Ehe ich zu den Reactionen selbst übergehe, will ich Einiges noch über das Phenylglycocoll und über das Tolyglycocoll auführen.

#### Phenylglycocoll.

Dasselbe ist zuerst von Michaelson und Lippmann, (Compt. rend. LXI, 739) dargestellt aus Bromessigsäure und Anilin, später von Schultzen und Nencki aus Monochloressigsäure (d. Ber. II, 570) und ebenso von Paul J. Meyer, (Ber. VIII, 1152), der den Schmelzpunkt bei  $126-127^\circ$  angiebt, wie ich ihn auch gefunden.

Nach den Angaben der ersteren zu schliessen, müsste beim Zusammenbringen von Anilin und Bromessigsäure, beides in Aether gelöst, sofort Phenylglycocoll und Anilinbromhydrat entstehen, welche dann nur durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser von einander getrennt zu werden brauchen. Bei der Monochloressigsäure ist der Vorgang sicher ein anderer. Wenn man nämlich 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Monochloressigsäure in Aether gelöst zusammenbringt, so bildet sich zunächst nur monochloressigsäures Anilin, indem sich 1 Mol. Säure und 1 Mol. Anilin mit einander verbinden, während das zweite Mol. Anilin sich fast ganz wieder durch Abziehen an der Pumpe aus dem Krystallbrei entfernen lässt. Das Reactionsproduct ist in Aether löslich und krystallisirt daraus in Nadeln, wogegen sowohl Phenylglycocoll wie auch salzsaures Anilin in Aether unlöslich sind. Auch

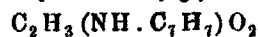
ist in dem Reactionsproduct keine Abspaltung von Salzsäure nachzuweisen. Bringt man nun die ganze Masse mit dem überschüssigen Anilin in Wasser und erhitzt es dann längere Zeit, so tritt die Reaction ein; es spaltet sich Salzsäure ab, und man erhält beim Eindampfen zunächst Phenylglycocoll, genau wie es Michaelson und Lippmann beschreiben, aus der Mutterlauge aber leicht lösliche Nadeln von salzsaurem Anilin. Die Reaction in Wasser vor sich gehen zu lassen und nicht in einem anderen Lösungsmittel hat den grossen Vortheil, dass durch die verschiedene Löslichkeit des entstehenden Phenylglycocolls und des Anilinchlorhydrats diese unmittelbar von einander getrennt werden können. Auch wird die Monochloressigsäure ebenso wie ihr Anilinsalz von Wasser kaum angegriffen, dass man etwa die Bildung von Glycolsäure zu befürchten hätte, zumal Anilin stets im Ueberschuss ist.

Zur Charakteristik des Phenylglycocolls, wie sie Michaelson und Lippmann geben, habe ich nur Weniges zu bemerken. Das Phenylglycocoll löst weder frisch gefälltes Silberoxyd noch Quecksilberoxyd, wohl aber frisch gefälltes Kupferoxydhydrat mit tiefgrüner Farbe; aus der Lösung krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten an der Luft ein Kupfersalz in dunkelgrünen Blättchen. Auch giebt das Phenylglycocoll wie alle Glycocolle Verbindungen mit Quecksilberchlorid und mit Zinnchlorür, pulverige, weisse Niederschläge, die beim Kochen der Lösungen ausfallen.

#### Tolylglycocoll.

Das Tolylglycocoll hat zuerst Paul J. Meyer, (Ber. VIII, 1158) versucht darzustellen, jedoch kein reines Product erhalten. Die Reaction geht indessen genau so vor sich wie bei dem Phenylglycocoll; wenn man wie dort 2 Mol. Paratoluidin und 1 Mol. Monochloressigsäure, beides in Aether gelöst, zusammenbringt, den Krystallbrei, bestehend aus monochloressigsäurem Toluidin und Toluidin, in Wasser einträgt und einige Stunden darin erhitzt, so erhält man beim Eindampfen das Paratolylglycocoll in langen, feinen Nadeln.

Man reinigt es am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, wobei sich jedoch ein kleiner Theil unter Schmelzen zersetzt. Auf diese Weise erhält man das Paratolylglycocoll in feinen farblosen Nadeln, die das ganze Gefäss mit einer dichten filzigen Masse erfüllen; noch einmal umkrystallisirt, stellt es sich in strohgelb gefärbten, langen Nadeln dar, die bei 166—168° C. unter Zersetzung schmelzen. Die Analysen liessen den Körper als Tolylglycocoll



erkennen.

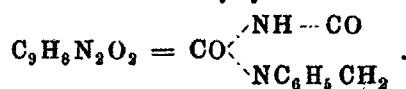
	Berechnet.	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	65.45 pCt.	65.48	65.59	—
H	6.67 -	7.06	6.66	—
N	8.48 -	—	—	8.57.

Das Tolyglycocoll giebt mit Kupfersulfat die charakteristische grüne Färbung wie Phenylglycocoll, es giebt in conc. Salzsäure gelöst mit Platinchlorid einen krystallinischen gelben Niederschlag. Ebenso bewirken Quecksilberchlorid und Zinnchlorür beim Kochen Niederschläge wie bei dem Phenylglycocoll; überhaupt verhält es sich wie dieses, ausgenommen seine grosse Krystallisationsfähigkeit und seine geringere Löslichkeit in Wasser.

#### Phenylhydantoïn.

Man mischt äquivalente Mengen von Phenylglycocoll und Harnstoff zusammen und bringt die Mischung in eine Retorte, die man in einem Paraffinbade erhitzt; man steigert die Temperatur allmählig auf 150—160° und erhält sie längere Zeit auf dieser Höhe. Bei etwa 140° findet eine lebhaft Gasentwicklung statt und es entweichen Ströme von Ammoniak, während eine gewisse Menge Anilin in die Vorlage überdestillirt. Hört die Flüssigkeit auf zu schäumen und entweicht kein Ammoniak mehr, so unterbricht man die Operation. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mit Wasser ausgekocht, worin sie sich allmählig löst, und heiss filtrirt; beim Erkalten scheidet sich das Phenylhydantoïn sofort krystallinisch aus. — Die Mutterlauge hält wenig Substanz zurück, da das Phenylhydantoïn in kaltem Wasser schwer löslich ist. — Noch einmal in derselben Weise umkrystallisirt wird das Phenylhydantoïn vollkommen rein erhalten als farblose krystallinische Masse, die aus ganz feinen mikroskopischen Nadeln besteht. Dagegen bei langsamem Erkalten der Lösung krystallisirt das Phenylhydantoïn in zolllangen haarfeinen Nadeln die getrocknet seidenartig glänzen. (Schmelzpunkt 191—192° C.

Die Analysen stimmen auf Phenylhydantoïn:



	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C	61.36 pCt.	61.51	61.53	— pCt.
H	4.55 -	5.06	4.97	— -
N	15.90 -	—	—	15.88 -

Das Phenylhydantoïn löst sich in heissem Wasser besonders bei längerem Kochen, ebenso in heissem Alkohol; in kaltem Wasser dagegen ist es schwer löslich, etwas leichter löslich in kaltem Alkohol.

Mit Leichtigkeit wird es von Alkalien und Ammoniak aufgenommen und auf Zusatz von Säuren krystallinisch wieder ausgeschieden. Auf Zusatz von Ammoniak giebt es einen weissen, pulverigen Niederschlag mit Silbernitrat, ebenso mit Chlorbarium, während es weder frisch gefälltes Silberoxyd, noch Quecksilberoxyd löst; seine wässerige Lösung zeigt keine Reaction.

#### Versuche zur Darstellung der Phenylhydantoïnsäure.

Um zur Phenylhydantoïnsäure zu gelangen, habe ich die verschiedenen, durch analoge Arbeiten vorgeschriebenen Wege eingeschlagen, bin aber trotz aller Anstrengungen nicht zu dem erwünschten Resultat gekommen.

Ich kochte zunächst äquivalente Mengen Phenylglycocoll und Harnstoff mit kalt gesättigter Barytlösung; hierbei entwickelt sich zwar Ammoniak aber es bildet sich zu gleicher Zeit ein starker Niederschlag von Kohlensäurem Baryt. Dieser wurde abfiltrirt, das überschüssige Barythydrat durch Einleiten von Kohlensäure entfernt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Es schied sich hierbei eine Barytverbindung in harten Rinden und kleinen Plätzchen aus, die wieder aufgelöst und vorsichtig durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt wurde; nach Entfernung des schwefelsauren Baryts wurde das Filtrat zur Krystallisation eingedampft, lieferte aber nur unverändertes Phenylglycocoll zurück, welches durch Form, Löslichkeit und Schmelzpunkt als solches erkannt wurde. — Es wird also durch Kochen mit Barythydrat der Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt und das Phenylglycocoll in die Bariumverbindung übergeführt.

Der Versuch, Phenylhydantoïnsäure durch Kochen von Phenylhydantoïn mit Barythydrat zu gewinnen, ist ebenso fruchtlos geblieben; das Phenylhydantoïn bleibt z. Th. unverändert, z. Th. wird es in die Bariumverbindung verwandelt und am Schluss der Operation unverändert wieder gewonnen.

Es war nun noch die Einwirkung von Cyansäure zu versuchen. Beim Ueberleiten von Cyansäuredämpfen, welche man durch Erhitzen von Cyanürsäure entwickelt, wird das Phenylglycocoll in keiner Weise verändert, selbst wenn man es während dessen in einem Liebig'schen Trockenrohr auf dem Wasserbade erhitzt. Geschmolzenes Phenylglycocoll anzuwenden ist nicht rathsam, da es sich beim Schmelzen zersetzt, wie es denn schon unter Wasser bei 100° sich theilweise zersetzt.

Bringt man dagegen äquivalente Mengen von cyansaurem Kalium, schwefelsaurem Ammonium und Phenylglycocoll zusammen in wässriger Lösung und lässt es einige Tage bei 40° stehen, so liefert nach dem Concentriren der Flüssigkeit und der Ausscheidung des schwefelsauren

Kaliums durch Alkohol, das Filtrat reichliche Mengen von Phenylhydantoin das mit dem aus Harnstoff und Phenylglycocoll durch Schmelzen erhaltenen vollkommen identisch ist; Löslichkeit, Form und Schmelzpunkt sowie auch die Analyse stimmen auf Phenylhydantoin.

	Gefunden.	Berechnet.
C	61.05	61.36
H	5.00	4.55.

Diese Methode kann wegen Ausbeute und Reinheit des Endproductes, ebenso gut zur Darstellung des Phenylhydantoin benutzt werden wie die Schmelze von Phenylglycocoll mit Harnstoff.

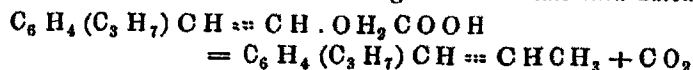
Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf Paratolylglycocoll sowie über verschiedene Derivate der Glycocolle werde ich mir erlauben, der Gesellschaft später zu berichten.

## Correspondenzen.

522. R. Gerstl, aus London, den 16. November.

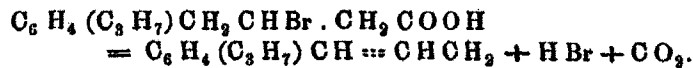
Die erste Versammlung der chemischen Gesellschaft in der Session 1877/78, am 1. d. M., brachte uns die folgenden Mittheilungen:

W. H. Perkin, „Ueber einige von Homologen der Zimmtsäure abstammende Kohlenwasserstoffe“. Diese Abkömmlinge wurden, nach F. Binder<sup>1)</sup>, durch Behandlung der Bromwasserstoffsäuren mit Basen dargestellt. Statt Wasser wurde übrigens Eisessig zum Lösen der Bromwasserstoffsäure verwendet. Die als Ausgang dienenden Säuren waren Hydrobromcumenylacrylsäure  $C_{12}H_{15}BrO_2$ , Schmelzpunkt  $85-87^{\circ}C$ .; die analoge Crotonsäure  $C_{13}H_{17}BrO_2$ , flache, schiefe Prismen, Schmelzpunkt  $148-150^{\circ}C$ ., und die correspondirende Angelicasäure  $C_{14}H_{19}BrO_2$ . Die erste Säure gab bei Behandlung mit kalter Sodalösung Isopropylvinylbenzol, Siedepunkt  $203-204^{\circ}C$ ., specifisches Gewicht 0.8902 bei  $15^{\circ}$ . Mehrere Stunden auf  $150^{\circ}$  erhitzt, verwandelt es sich in eine feste durchsichtige Masse; die nämliche Umwandlung geht langsam vor sich bei gewöhnlicher Temperatur im Tageslichte. Sein Dibromid schmilzt bei  $71^{\circ}$ . Die zweite Säure liefert, bei ähnlicher Behandlung, Isopropylallylbenzol, Siedepunkt  $229-230^{\circ}C$ ., specifisches Gewicht 0.890 bei  $15^{\circ}$ ; es wird nicht fest durch Erhitzen. Seine Entstehung lässt sich darstellen durch



<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1195.

oder



Das Dibromid schmilzt bei 59° und krystallisirt beim Abkühlen zu schönen Krystallen. Die dritte Säure liefert Isopropylbutenylbenzol, Siedepunkt 242—243° C., specifisches Gewicht 0.8875 bei 15°, das sich bei längerer Berührung mit der Luft verharzt. Das Dibromid schmilzt bei 77°, Allylbenzol siedet bei 174—175° C., hat ein specifisches Gewicht von 0.918 bei 15° und verändert sich nicht bei 60-stündigem Erhitzen auf 160—200°. Das krystallinische Dibromid schmilzt bei 67°. Dieser Kohlenwasserstoff ist bereits von L. Rügheimer<sup>1)</sup> erhalten worden. Butenylbenzol siedet bei 186—187° C. und sein Dibromid schmilzt bei 67°. Dieser Körper ist isomer mit dem von B. Aronheim<sup>2)</sup> gewonnenen Phenylbutylen.

W. H. Perkin, „Anethol und seine Homologen.“ Beim Kochen von Methylparaoxyphenylacrylsäure destillirt ein nach Fenchel riechendes Oel ab, das gereinigt und analysirt die Zusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$  zeigt, und für welches Verfasser den Namen Vinylnethol vorschlägt. Es schmilzt bei -1 bis -2° und siedet bei 201—202°. Ein Versuch, den Körper nach Binder's Methode darzustellen, blieb erfolglos.

Erhitzen der entsprechenden Crotonsäure lieferte unter Abscheidung von Kohlensäure, gewöhnliches Anethol, identisch mit dem aus Anisöl gewinnbaren. Die analoge Angelicasäure gab unreines Butenyl-Anethol; allein das Dibromderivat der Säure lieferte mit kohlensaurem Natron ganz reines krystallinisches Butenylanethol, Schmelzpunkt 17°, Siedepunkt 242—245°, specifisches Gewicht 0.9733, von der Zusammensetzung  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ .

Verfasser fand, dass in der Darstellung der Kohlenwasserstoffe aus den Hydrobromsäuren mittelst Soda, diese letzteren durch Silbernitrat (in wässriger Lösung), Natriumacetat, und in einigen Fällen durch Wasser ersetzt werden kann; er schlieset hieraus, dass die Bildung dieser Körper einfach auf der Abscheidung von Hydrobrom- und Kohlensäure beruhe.

M. M. P. Muir, „Zwei neue Methoden für die volumetrische Bestimmung von Wismuth.“ Eine Lösung von Wismuth in Salpetersäure wird mit Natriumacetat im Ueberschuss versetzt, und dann mit einem gemessenen Volum Natriumphosphat, gleichfalls im Ueberschuss; man filtrirt vom niedergeschlagenen Wismuth und titrirt die überschüssige Phosphorsäure im Filtrat mit essigsaurem Uran. Die zweite Methode liefert wenig verlässliche Zahlen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXXII, 122.

<sup>2)</sup> Diese Berichte V, 1068.

T. Carnelly, „Oxydation von Ditolyl.“ Bei Darstellung von Phenyl-Tolyl<sup>1)</sup> erhielt Verfasser grössere Mengen von flüssigem und festem Ditolyl als Nebenprodukt. Fractionelles Destilliren lieferte ein festes, bei 121° schmelzendes Ditolyl, und zwei flüssige, bei 275° und 285° bezüglich siedende Arten von Ditolyl. Der erste Körper gab, mit Chromsäure in Eisessig oxydirt, Diparatolylphenylkohlen-säure  $C_{12}H_{18} \cdot CH_3 \cdot COOH$ , ein weisses, bei 244° schmelzendes Pulver, und Diparadiphenyldikohlensäure  $C_{12}H_{18} \cdot CO.OH.COOH$ . Die zwei flüssigen Ditolye geben identische Resultate beim Oxydiren, nämlich, Orthoparatolylphenylkohlen-säure  $C_{12}H_{18} \cdot CH_3 \cdot COOH$ , ein weisses, bei 176° schmelzendes Pulver; Orthoparadiphenylkohlen-säure  $C_{12}H_{18} \cdot COOH.COOH$ , ein weisses, vor dem Schmelzen sublimirendes Pulver, und endlich Terephtalsäure.

J. B. Hannay, „Neue Reaction für Mangan.“ Beim Erwärmen einer ein Eisensalz enthaltenden Lösung eines Manganoxydul-salzes in Salpetersäure, dem man einige Krystalle chloresäuren Kalis zugesetzt hat, fallen die erstgenannten Metalle als ein Doppelmanganat nieder. Verfasser denkt diese Reaction zur Trennung des Eisens von Aluminium zu benutzen.

In der gestrigen Sitzung las Hr. C. R. Alder-Wright den ersten Bericht über eine von ihm in Gemeinschaft mit A. P. Luff gemachte Untersuchung über gewisse Punkte in chemischer Dynamik. Von gewissen theoretischen Betrachtungen ausgehend sahen Verfasser es als wahrscheinlich an, dass die Temperatur, bei welcher ein Körper *A* auf eine Verbindung *BC* nach der Gleichung  $A + BC = AB + C$  einzuwirken beginnt, eine möglicherweise für jede Substanz als constanter Zahlenwerth ausdrückbare Function der folgenden Factoren sei: 1) des physikalischen Zustandes der Substanzen; 2) der in der Reaction stattfindenden Wärmetönung<sup>2)</sup>; 3) des chemischen Habitus der Körper.

Verfasser führten eine Reihe von Experimenten aus, in denen sie die Temperaturen bestimmten, bei welchem die Einwirkung von Kohlenoxyd, Wasserstoff und amorphem Kohlenstoff auf die Oxyde von Kupfer und Eisen zuerst bemerkbar wird. Die Oxyde wurden auf verschiedene Weise bereitet. Im ersten Falle diente das Auftreten von Kohlensäure — durch Barytwasser angezeigt — als Anzeichen der stattgehabten Wirkung; im zweiten Falle wurden die der Wirkung von Wasserstoff auszusetzenden Oxyde in Salzsäure oder Salzsäure und Eisenchlorid gelöst, und die Lösung wurde mit Permanganat oder Ferricyanid geprüft; die Initialtemperatur der Einwirkung des Kohlenstoffs wurde aus dem Erscheinen von Gas bei Erhitzen in

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1466.

<sup>2)</sup> Thomsen's „Wärmetönung“.



der Sprengelpumpe bestimmt. (Das Vorhandensein von CO und CO<sub>2</sub> in der Kohle wurde nicht übersehen.)

Zwei Arten von Kohle wurden in Verwendung genommen. Eine dichte, aus Zucker dargestellte, wurde in Chlor ausgeglüht, nachher im Platintiegel erhitzt, bis sich keine Salzsäuredämpfe mehr entwickelten; die andere, pulverförmige, wurde durch Reagiren von Kohlenoxyd auf Eisenoxyd bei ungefähr 400° und Auswaschen des reducirten Eisens mit Salzsäure erhalten.

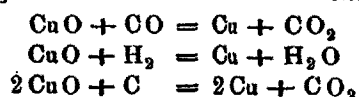
Das allgemeine Ergebniss der Versuche ist in den folgenden Punkten zusammengefasst:

1) Die Temperatur, bei der die Wirkung eines reducirenden Körpers auf ein Metalloxyd zuerst eintritt, ist abhängig vom physikalischen Zustande des Metalloxydes und, wenn Kohle das Reductionsagens ist, von dem der Kohle.

2) Unter sonst gleichen Verhältnissen beginnt die Wirkung von Kohlenoxyd bei niedrigerer Temperatur als die von Wasserstoff, und die des letzteren bei niedrigerer Temperatur als die von Kohle.

3) Unter sonst gleichen Umständen beginnt die Wirkung der Reductionsagentien auf Kupferoxyd bei niedrigerer Temperatur als auf Eisenoxyd.

4) Die zwei letzten Schlüsse sind besondere Fälle der allgemeinen Regel, dass die Temperaturen der Initialwirkungen um so niedriger sind, je grösser der algebraische Werth der Wärmetönung ist. [Anmerk. Diese Regel ist nicht auf alle Metalloxyde anwendbar.] Während z. B. in den Reactionen



bezüglich + 30.05, + 19.52, + 9.48 Kilogramm Wärmeeinheiten frei werden für je 16 Gr. vom Metalloxyd an den Reducirkörper abgegebenen Sauerstoff, sind die entsprechenden Zahlen für Eisenoxyd unter gleichen Bedingungen + 1.90, — 8.63, — 18.67.

In der Reduction von Kupferoxydul findet beinahe dieselbe Wärmetönung statt wie in der von Kupferoxyd. Daher stehen denn auch die Temperaturen der Initialwirkung der einzelnen Reductionsstoffe auf Kupferoxydul nahe denen für Kupferoxyd.

Die Wirkung von Kohlenoxyd auf niedergeschlagenes Kupferoxyd zeigt sich schon sehr bedeutend unter 100°; bei letzterer Temperatur wird Kohlenoxyd mit ein wenig Kupferoxyd in zugeschmolzener Röhre vollständig in Kohlensäure verwandelt. Wird Kupferoxyd im Kohlenoxydstrome auf 100° erhitzt, so wird ein von Oxyd beinahe vollständig freies Kupfer erhalten, das an der Luft Feuer fängt.

Die thatsächlichen Temperaturen in den wichtigeren Experimenten waren:

	CO	H	Zucker- kohle	Kohle aus CO
Kupferoxyd, erhalten durch Niederschlagen . . . . .	60	85	390	350
- - - - - Calcin. d. Nitrates langanhaltendes	125	175	430	390
Rösten des Metalles . . . . .	146	172	440	430
Kupferoxydul . . . . .	110	155	380	345
Eisenoxyd, Niederschlag gelinde erhitzt . . . . .	220	245	450	430
- - - - - durch Niederschlagen . . . . .	90	195	450	-
- - - - - Calciniren von FeSO <sub>4</sub> . . . . .	202	260	450	430

Eine Mittheilung von Hrn. Kingzett über eine neue Säure in der Fettreihe soll demnächst gegeben werden.

In der Wochenschrift „Nature“ zeigt Hr. Maskelyne an, dass Hr. Flight, Chemiker im Mineral-Department des Britischen Museums, in einer von Durham (nördl. Engl.) stammenden Blende Indium gefunden hat. Die Analyse des betreffenden Minerals, sowie die Einzelheiten der schönen Abscheidungsmethode des Indiums werden von Hrn. Flight in Kürze veröffentlicht werden.

### 523. H. Schiff, aus Turin, 15. November 1877.

Zur directen Messung von Flammentemperaturen bedient sich F. Rosetti (Gazz. chim.) eines Eisen-Platinelementes, bestehend aus zwei in Porzellanröhrchen eingeschlossenen 0.3 Mm. dicken Drähten, deren hervorragende Enden auf etwa 2 Mm. lang vereinigt und hier mit zusammengesintertem Kaolin bedeckt sind. Die freien Enden der beiden Drähte sind an dicke Kupferdrähte gelöthet, welche zum Galvanometer führen. Die Graduation des Instruments wurde für niedrigere Temperaturen mittelst des Thermometers, für höhere, aber nicht über 825° reichende, mittelst des Calorimeters erzielt. Da für die aus den Bestimmungen sich ergebende Curve namentlich der letztere Antheil fast geradlinig ist, so glaubt Rosetti die Curve in diesem Sinne ohne grösseren Fehler verlängern zu können. In der durch Luftzutritt entleuchteten, etwa 17 Centim. langen Flamme eines Bunsen'schen Brenners, wurde im farblosen Flammenmantel eine höchste Temperatur von 1350° und für die violette Zone 1250° gefunden, während die innere blaue Flamme 1200° nicht erreicht. In dem 7 Centim. langen dunklen Flammenkegel beobachtete man 1 Centim. oberhalb der Brenneröffnung etwa 250°, 2 Centim. oberhalb derselben etwas über 400° und so erhält sie sich bis zu 4—5 Centim. Höhe, während bei 6 Centim. Höhe eine Temperatur von 650° beobachtet wurde.

Die folgenden in einem unten geschlossenen Bunsen'schen Brenner verbrannten Mischungen von Gas und atmosphärischer Luft ergaben die beigesetzten Temperaturen für den heissesten Theil der Flamme:

1 Vol. Gas und 2 Vol. Luft	1260°
1 - - - 2½ - -	1150°
1 - - - 3 - -	1116°

Eine Mischung, welche 4 Vol. Luft enthält, brennt in einem Bunsenbrenner nicht mehr, wohl aber in einem Leuchtbrenner. Die fächerförmige Flamme ergab ein Maximum von 958°.

Mischungen von Gas und Kohlensäure, im unten geschlossenen Bunsenbrenner verbrannt, ergaben im heissesten Theil einer 7 Centim. hohen Flamme die folgenden Temperaturmaxima:

1 Vol. Gas und 1½ Vol. Kohlensäure	1000°
1 - - - 2 - -	860°
1 - - - 3 - -	780°

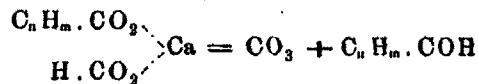
Eine Mischung mit 4 Vol. Kohlensäure brennt nur in Berührung mit einer Flamme. Rosetti stellt weitere bis auf 2000° gehende Messungen von Flammentemperaturen in Aussicht.

J. Guareschi hat in den Akten der Akademie zu Bologna (3. Serie, Vol. VIII, p. 193) eine geschichtliche Darstellung der mit der Frage über sog. abnorme Dampfdichten in Beziehung stehenden Experimentaluntersuchungen und der an letztere sich anknüpfenden Discussionen gegeben. Er sucht darzulegen, dass in den meisten Fällen von abnormer Dampfdichte eine partielle oder totale Zersetzung mit mehr oder weniger Sicherheit nachgewiesen werden könne und dass jedenfalls die genauer untersuchten Fälle nichts enthielten, was etwa als gegen die Allgemeingültigkeit des Avogadro'schen Gesetzes sprechend, betrachtet werden könne. Er stellt namentlich auch diejenigen Fälle zusammen, in welchen eine Dissociation zwar wahrscheinlich, aber ein Beweis für dieselbe doch noch nicht mit genügender Bestimmtheit geliefert worden sei.

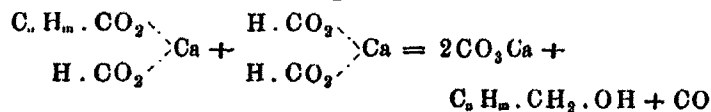
Im hiesigen Laboratorium habe ich St. Pagliani veranlasst, die bei der Bereitung der Aldehyde mittelst der Piria'schen Methode auftretenden Nebenprodukte zu untersuchen. Bei der trockenen Destillation des Gemenges von buttersauren und ameisensauren Kalk erhält man nach den verschiedenen in der Literatur sich vorfindenden Angaben, sowie auch nach den im Turiner und im Florentiner Laboratorium gesammelten Erfahrungen regelmässig etwa 50—54 pCt. des Butyrats an Rohprodukt, welches wiederum regelmässig etwa die Hälfte an oberhalb 80° siedenden Produkten liefert. In Letzteren fand Pagliani Butyral, Butyron, verschiedene höher siedende acetonartige Körper und eine nicht unbedeutende Menge (gegen 12 pCt. der Rückstände) an normalem Butylalkohol, welcher für sich analysirt und in das entsprechende Chlorür und in Normalbuttersäure

übergeführt wurde. In den Produkten der trockenen Destillation von essigsaurem und ameisensaurem Kalk konnte neben Aldehyd und Aceton, Aethylalkohol als normales Reactionsprodukt nachgewiesen werden. Dass der Alkohol sich auf Kosten des vom Formiat gelieferten Wasserstoffs bildet, ist dadurch bewiesen, dass Pagliani in den Produkten der Destillation des Calciumacetats allein Alkohol nicht nachzuweisen vermochte. Eine hierher gehörige Beobachtung ist der von Lieben und Paternò gelieferte Nachweis, dass bei der Destillation von Calciumformiat eine reichliche Menge von Methylalkohol auftritt. Bei der Methode der Destillation der Kalksalze besteht also die normale Reaction im gleichzeitigen Auftreten von Aldehyd und des demselben entsprechenden Alkohols; und der Wasserstoff für die Bildung des Alkohols wird durch die Zersetzung eines Theiles des Formiats geliefert.

Neben der Aldehydbildung



vollzieht sich also die Gleichung:



und diese letztere erklärt zugleich das Auftreten eines Theils der während der ganzen Operation sich entwickelnden brennbaren Gase.

In einer dem Istituto Lombardo (Ser. II, Vol. X) vorgelegten Abhandlung discutirt D. Tommasi diejenigen Reductionswirkungen des Wasserstoffs, welche man gewöhnlich durch Wasserstoff im Entstehungszustand, oder nur durch elektrolytischen oder in Palladium eingeschlossenem Wasserstoff hervorgebracht betrachtet. Er gelangt zu der Ansicht, dass man zur Erklärung der betreffenden Erscheinungen nicht nöthig habe, eine vom Wasserstoff substantiell verschiedene Modification anzunehmen. Auch die Annahme, die betreffenden Wirkungen würden durch noch nicht zu Molekülen vereinigte Wasserstoffatome hervorgebracht, lasse unerklärt, wesshalb der auf verschiedene Weise dargestellte sog. entstehende Wasserstoff in sehr vielen Fällen sich, bezüglich der Reductionsercheinungen, verschiedenartig verhalte; warum z. B. dieselbe stets sauer erhaltene Lösung von Kaliumchlorat in verdünnter Schwefelsäure wohl durch Zink, nicht aber durch Natriumamalgam, zu Kaliumchlorür reducirt werde, oder warum der durch Zink und Säure, aus Schwefelwasserstoff, aus Jodwasserstoff oder aus Jodwasserstoff und Natriumamalgam dargestellte Wasserstoff aus Bibrombarbitursäure vier verschiedene Umwandlungsprodukte entstehen lasse. Eine in den meisten Fällen genügende Erklärung könne aber gefunden werden, wenn man annehme, die eigenthümlichen Er-

scheinungen beruhen auf gleichzeitig statthabenden Wärmewirkungen, welche den entwickelten Wasserstoff mit einer grösseren oder geringeren Anzahl von Calorien begaben. Die Wärmewirkung könne entweder durch den Process der Wasserstoffentwicklung selbst oder durch andere dieselbe begleitende chemische oder physikalische Vorgänge hervorgebracht werden. Eine wässrige Lösung von Kaliumchlorat werde durch Zink nicht zu Chlorür reducirt, wohl aber dann, wenn das Zink auf gleichzeitig in der Lösung vorhandenes Kupfersulfat, Quecksilbernitrat oder Bleiacetat zersetzend wirke und hierdurch Wärme frei werde und in solchen Fällen sei die reducirte Menge von Chlorat, entsprechend der freigewordenen Wärmemenge, eine grössere oder geringere. Tommasi unterstützt seine Argumentationen durch eine Reihe auf die Reduction von Kaliumchlorat zu Chlorür sich beziehender Experimente und quantitativer Bestimmungen, in welchen die Reduction mit gleichzeitig statthabenden chemischen oder elektrolytischen Vorgängen in nähere Beziehung gebracht wird. Die Darlegung der Einzelheiten der Versuche und der Controlversuche lässt einen kürzeren Auszug nicht zu, und es muss bezüglich derselben auf die Abhandlung selbst verwiesen werden.

In einem im Jahresbericht für 1876, p. 160 angeführten Vorlesungsversuch bringt M. Rosenfeld die Verbrennung von Wasserstoff und von Knallgas unmittelbar vergleichend zur Anschauung, indem er in einer mit Wasserstoff gefüllten Kugelpipette von etwa 15 Cc. Inhalt, während der Verbrennung des ersteren, durch die von unten nachdringende atmosphärische Luft Knallgas sich bilden lässt. Dieser allerdings sehr demonstrative Versuch kann völlig gefahrlos in weit grösseren Maassstabe ausgeführt werden und gestaltet sich dem entsprechend effectvoller. Seit 20 Jahren bediene ich mich hierzu einer etwa  $1\frac{1}{2}$  Liter fassenden hohen und enghalsigen Glasglocke, etwa 30 Centim. hoch, 8 Centim. weit und mit einem 9 Mm. weiten Hals. Während des Entzündens des Wasserstoffs wird die Glocke aus der Wanne emporgehoben. Die Explosion erfolgt mit dampfem Knall, noch ehe die theoretisch erforderliche Menge von atmosphärischer Luft hinzugetreten ist und es ist mir auch nicht ein einziges Mal vorgekommen, dass das Gefäss gesprengt worden wäre.

524. G. Wagner, aus St. Petersburg den 12. 24. November.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft  
am 5./17. November 1877.

Hr. Eltekoff hat das in der vorigen Correspondenz erwähnte, aus demjenigen Bestandtheil des käuflichen Amylens, welcher Hrn. Wischnegratzki Methylpropylcarbinol geliefert hat, dargestellte,

Valerylen (Siedep. 51—52°) jetzt eingehender untersucht: nämlich seine Dampfdichte bestimmt und es der Oxydation unterworfen. Dabei wurde gefunden, dass dasselbe unter dem Einflusse von  $K_2Cr_2O_7$  und  $SO_4H_2$  Essig- und Propionsäure liefert. Diese Oxydationsprodukte führen zu der Formel  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ . Das auf diese Weise construirte Valerylen kann aber nur aus dem Amylenbromür  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$  entstanden sein, weshalb dem Pentylen selbst die Structur  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \equiv CH \cdot CH_3$  beigelegt werden muss.

An dieses Factum und an die bereits früher von ihm und anderen Forschern beobachteten Thatsachen knüpft Hr. Eltekoff einige Betrachtungen bezüglich der Abscheidung von Haloïdwasserstoffelementen aus den Haloïdverbindungen der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$ . Nach seiner Ansicht folgt die besagte Abscheidung einer anderen Regelmässigkeit, als die Umwandlung der Haloïdwasserstoffverbindungen der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  in die Olefine. Dort geht bekanntlich, wie Hr. Saytzeff bemerkt hat, mit dem Haloïd stets der Wasserstoff von dem am wenigsten hydrogenisirten benachbarten Kohlenatome fort, hier hingegen zieht das Haloïd des ersten austretenden Haloïdwasserstoffmoleküls den Wasserstoff des mit dem anderen Haloïdatom in Verbindung stehenden Kohlenstoffatoms nach sich. So giebt  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$  zwei Derivate:  $CH_3CH \equiv CH \cdot Br$  und  $CH_3 \cdot CBr \equiv CH_2$ . (Reboul), Isobutylbromür  $(CH_3)_2C \equiv CHBr$  (Butlerow) und  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ , da das aus ihm erhaltene Valerylen die Structur  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C \equiv C \cdot CH_3$  hat, entweder  $CH_3 \cdot CH_2CH \equiv CBr \cdot CH_3$  oder  $CH_3CH_2CBr \equiv CH \cdot CH_3$ , wenn nicht beide Verbindungen zugleich. Dieselbe Gesetzmässigkeit findet auch dann statt, wenn das mit dem Haloïd nicht verbundene benachbarte Kohlenatom ärmer an H ist, als dasjenige, an welchem das andere Haloïdatom fixirt ist. Dafür spricht der Umstand, dass  $(CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CH_2Br \cdot CH_3$  wie Hr. Eltekoff gezeigt hat, Isopropylacetylen liefert. Der Austritt des zweiten Haloïdwasserstoffmoleküls geschieht im Falle, wenn die beiden mit den Haloïden verknüpften Kohlenatome hydrogenisirt sind, in der Weise, dass das Wasserstoffatom desjenigen Kohlenatoms davongeht, an welchem das zuerst abgeschiedene Haloïdatom angeheftet war; beide erwähnten Monobrompropylene liefern das Allylen  $CH_3 \cdot C \equiv CH \dots$ ,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$  giebt  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C \equiv C \cdot CH_3$  und Isopropyläthylenbromür geht, wie gesagt, in Isopropylacetylen über. Ist aber nur das eine von beiden, mit den Haloïden in directer Verbindung stehenden Kohlenatomen hydrogenisirt, so erfolgt entweder die Abscheidung des zweiten Haloïdwasserstoffmoleküls gar nicht, wie z. B.

aus  $(CH_3)_2C \equiv CHBr$  und  $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{matrix} \equiv CHBr$ , oder es geht wahr-

scheinlich der Wasserstoff des anderen benachbarten Kohlenatoms aus der Verbindung fort. Deshalb ist Hr. Eltekoff geneigt dem Valerylen, welches aus Trimethyläthylenbromür entsteht, die Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{C}::\text{C}::\text{CH}_2$  beizulegen. Für die Richtigkeit dieser letzten Schlussfolgerung spricht, meiner Ansicht nach, der Umstand, dass besagtes Valerylen einen Alkohol von der Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  (Reboul, Eltekoff und Lagermark) liefert, was jedenfalls auf die Abwesenheit dreifach gebundener Kohlenstoffe hinweist. Bezüglich des Austritts beider Haloidwasserstoffmoleküle aus solchen  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{X}_2$ , in denen die Kohlenatome, welche mit den Haloiden in Verbindung stehen, wasserstofffrei sind, spricht Hr. Eltekoff die Ansicht aus, dass er aller Wahrscheinlichkeit nach der von Hrn. Saytzeff bezüglich der Umwandlung von  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$  in die Olefine formulirten Gesetzmässigkeit folgen wird.

Hr. Latschinoff theilt mit, dass Cholsäure (aus Ochsen-galle) und die von ihm aus Gehirncholesterin erhaltenen Cholestensäuren, unter dem Einflusse von Kaliumpermanganat, die gleichen Oxydationsprodukte und scheinbar in denselben Mengenverhältnissen geben: nämlich Essigsäure,  $\text{CO}_2$  und Cholesterinsäure. Ferner hat er gefunden, dass die Angaben bezüglich der Entstehung von Stearin-, Palmitin- und Margarinsäure bei der Oxydation der Cholsäure sich auf eine unreine Säure, welcher die erwähnten fetten Säuren beigemischt sind, beziehen. Die Reindarstellung der Cholsäure gelingt nicht durch Umkrystallisiren der Säure selbst aus Alkohol und Auswaschen mit Aether, kann aber durch Umkrystallisiren des Bariumsalzes bewerkstelligt werden. Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

Die HH. Beilstein und Kurbatoff haben gefunden, dass  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2$  (Schmpkt.  $48^\circ$ ) unter dem Einfluss von Schwefelammonium, statt sich zu reduciren, das Sulfid  $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{S}$  liefert, welches bei  $193^\circ$  schmilzt und beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure das Sulfon  $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]\text{SO}_2$  (?) von dem Schmpkt.  $240-241^\circ$  giebt. Das Sulfid wird auch erhalten, wenn Chlordinitrobenzol mit  $\text{K}_2\text{S}$ , oder sogar mit  $\text{KHS}$  behandelt wird. Dichlornitrobenzol (Schmpkt.  $55^\circ$ ) geht hingegen, unter dem Einflusse des letzteren Reagenten, in Mercaptan  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}\cdot\text{NO}_2\text{SH}$ , dessen Schmpkt. zwischen  $212-213^\circ$  liegt, über und giebt mit  $\text{K}_2\text{S}$  das bei  $149-150^\circ$  schmelzende Sulfid  $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}\cdot\text{NO}_2)_2\text{S}$ .

Hr. Menschutkin beschreibt einen von Radulowitsch construirten Apparat, in welchem die Luft mittelst des Phosphors ozonirt wird.

Hr. Wischnegradzky hat in seiner Abhandlung „über verschiedene Amylene und Amylalkohole“ die Ansicht ausgesprochen, Hr. Flavitzky habe den Uebergang des Isopropyläthylens in Trimethyläthylen gar nicht realisirt, da die Jodwasserstoffverbindung,

welche zu seinen Experimenten gedient hat, durch Sättigen des bei 25° siedenden Amylengemenges mit HJ bei 0° hergestellt war, also unter Bedingungen, unter denen, wie Hr. Wischnegradzky gezeigt hat, nur tertiäres Amyljodür erhalten wird. Diese Bemerkung veranlasst Hrn. Flavitzky Näheres über die Bedingungen, unter welchen die in Zweifel gezogene Reaction ausgeführt war, anzugeben. Die gegebenen Erklärungen erlauben den Schluss zu ziehen, dass Hr. Flavitzky, ausser dem tertiären, auch das secundäre Amyljodür in Händen gehabt hat.

### 525. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

#### I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

Bd. 189, Heft 8.

- Landolt, H. Untersuchungen über optisches Drehungsvermögen. (Erste Abhandlung.) S. 241.  
 Miller, Dr. Wilh. von, Privatdocent. Ueber die chemischen Verbindungen im flüssigen Storax. (Zweite Abhandlung.) S. 338.  
 Lehmann, Jul. Ueber eine neue Methode der Casein- und Fettbestimmung in der Milch. S. 358.  
 Skraup, Dr. Zd. Hanns. Zur Kenntniss der Eisencyanverbindungen. S. 368.  
 Maly, Richard. Ueber ein neues Derivat des Sulfoharnstoffs; die Sulphydantoin-säure (Sulfocarbamidessigsäure). S. 380.

#### II. Archiv der Pharmacie.

November.

- Husemann, A. Nekrolog. S. 385.  
 Berthelot. Ueber das salpétrigsaure Ammoniak. S. 402.  
 Scolosuboff, D. Ueber die Ansammlung des Arsens in den verschiedenen Geweben der vergifteten Thiere. S. 404.  
 Löwy, J. Untersuchungen aus dem Pharmaceutischen Institute der Universität Dorpat. S. 407.  
 Stoeder, W. Ueber Calcaria phosphorica. S. 416.  
 Bong, G. Untersuchungen über die Prusside (Cyaneisenverbindungen). S. 424.  
 Berthelot, Coulier und d'Almeida. Die Verification des Baumé'schen Aräometers. S. 429.  
 Hirschsohn, Ed. Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Dorpat (Schluss). S. 434.

#### III. Archives des sciences physiques et naturelles.

No. 238, (Octobre).

- Zorn, W. Sur le nitrosyle-argent. P. 359.  
 Gnehm, E. et Wyss, G. Sur les dérivés de la diphenylamine. P. 359.  
 Landolph, Fr. Action du fluorure de bore sur quelques substances organiques. P. 360.

#### IV. Comptes rendus.

No. 20, 21.

- Chevreul. Résumé d'une histoire de la matière (quatrième Note). P. 375.  
 Berthelot. Observations sur les principes du travail maximum et sur la décomposition spontanée de baryum hydraté. P. 380.  
 -- Sur les limites de l'éthérisation. P. 383.



- Berthelot. Nouvelles remarques sur les quantités de chaleur dégagée par le mélange de l'eau avec l'acide sulfurique. P. 919.  
 Chevreul, E. Résumé d'une histoire de la matière (cinquième Note). P. 920.  
 C. Cassius adresse une Note tendant à établir ses droits à la priorité de la solidification artificielle du sulfure de carbone. P. 989.  
 Hautefeuille, P. Reproduction de l'orthose. P. 952.  
 Caillietet, L. Sur la composition et l'emploi industriel des gaz sortant des foyers métallurgiques. P. 955.  
 Ogier, J. Formation de l'acide iodeux par l'action de l'ozone sur l'iode. P. 957.  
 Courtonne, H. Sur la solubilité du sucre dans l'eau. P. 959.  
 Montgolfier, J. de. Sur les produits d'oxydation du camphre. P. 961.  
 Domeyko. Sur les minéraux de bismuth de Bolivia, du Pérou et du Chili. P. 977.

### V. Bulletin de la Société chimique de Paris.

T. XXVIII, No. 10.

- Berthelot. Déterminations thermochimiques. P. 433.  
 — Déterminations thermochimiques, oxyamoniaque. P. 437.  
 — Déterminations thermochimiques. — Composés du chlore, du brome et le l'iode. P. 439.  
 — Déterminations thermochimiques: Série du cyanogène. P. 441.  
 — Déterminations thermochimiques: Valeurs diverses. P. 442.  
 Formation des principaux sels, dans l'état dissous ou précipité, au moyen des acides dissous (1 équiv. dissous dans 2 litres ou 4 litres de liqueur) vers 15 degrés, d'après M. Berthelot. P. 445.  
 Berthelot. Chaleur de combinaison rapportée à l'état solide. P. 447.  
 — Formation des sels solides, depuis l'acide hydraté et la base hydratée, tous deux solides. P. 448.  
 — Formation de divers composés organiques depuis leur éléments (oxygène gazeux, hydrogène gazeux, azote gazeux, carbone diamant). P. 448.  
 Formation des éthers au moyen des alcools. Etat actuel, au moyen des carbures d'hydrogène, d'après les expériences de M. Berthelot. P. 450.  
 Bondonneau. De l'iodure d'amidon. P. 452.  
 Cazeneuve, Paul et Livon, Charles. Nouvelles recherches sur la fermentation ammoniacale de l'urine et la génération spontanée. P. 454.  
 Bourgoïn, Edme. Formation de l'allylène aux dépens des anhydrides bromocitraconique et bromocitrapyrotartrique. P. 459.  
 Le Bel, J.-A. Réaction de l'acide chlorhydrique sur deux butylènes isomériques et sur les oléfines en général. P. 460.

### VI. Bulletin de la Société industrielle de Rouen.

Juillet et Août 1877.

- Houzeau, Auguste. Mémoire sur le dosage volumétrique de l'Acide carbonique contenu dans les eaux. P. 399.  
 Depierre, J. Notice sur l'avenir de l'industrie de la Garance. P. 442.  
 Benner, Ch. Note sur la falsification de la poudre de Garance et des dérivés de la Garance, tels que fleur et garancine. P. 446.  
 Dutertre. Note sur une Etude du Dr. Perrin, relative aux améliorations hygiéniques à apporter dans l'opération du bronzage. P. 450.

### VII. Annales de Chimie et de Physique.

Sér. V, T. XII, Novembre 1877.

- Berthelot. Remarques sur la présence de la benzine dans le gaz de l'éclairage.  
 — Sur l'emploi du brome dans l'analyse des gaz.  
 — Sur la température de combustion.  
 — Influence de la pression sur les phénomènes chimiques.  
 — Quelques observations sur le mécanisme des réactions chimiques.  
 Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. X.

- Dieu-Lafait, L. L'acide borique; méthodes de recherches; son existence dans les eaux des mers etc.
- Timiriazeff, C. Recherches sur la décomposition de l'acide carbonique dans le spectre solaire par les parties vertes des végétaux.
- Bernard, Claude. Critique expérimentale sur le mécanisme de la formation du sucre dans la foie.
- Des Cloizeaux et Damour. Note sur la forme cristalline, les propriétés optiques et la composition chimique de la homillite.
- Berthelot. Analyse d'un vin antique, conservé dans un vase de verre scellé par fusion.
- Bourgoin, Edme. Action du brome sur l'acide pyrotartrique.
- Livache, Ach. Recherches sur la nature des gaz contenues dans les tissus des fruits.

## Preis-Aufgabe.

Die von den unterzeichneten Ministerien unterm 16. Januar 1877 ausgeschriebene Preisaufgabe, betreffend die Angabe einer Masse zur Herstellung von Abgüssen von Kunstwerken, ist durch die eingegangenen Arbeiten nach dem Urtheile der Jury nicht gelöst und wird daher nachstehend wiederholt:

### Preis - Aufgabe.

Es wird ausgesetzt ein Preis von 10.000 M. für die Angabe einer Masse zur Herstellung von Abgüssen von Kunstwerken, welche die Vortheile des Gypses, aber ausserdem noch eine hinreichende Widerstandsfähigkeit besitzt, um die Abgüsse zu befähigen, periodisch wiederkehrende Reinigungen ohne vorhergegangene Behandlung zu ertragen.

### Bestimmungen.

- 1) Das neue Material muss sich leicht in echte Formen giessen lassen, ohne dass dieselben mehr leiden, als bei Gypsabgüssen und muss die Form ebenso getreu wiedergeben, wie der Gyps.
- 2) Es ist nicht nothwendig, dass die Masse die Farbe des Gypses besitzt; ein Stich ins Gelbliche oder überhaupt in einen wärmeren Farbenton, als der des Gypses, ist gestattet; jedenfalls aber die Gleichmässigkeit der Farbe unerlässlich.
- 3) Die Festigkeit des Materials darf keinoonfalls geringer sein als die des Gypses, so dass es für die Herstellung der grössten Abgüsse tauglich ist.
- 4) Die aus der Masse hergestellten Abgüsse müssen wiederholte Abwaschungen mit lauwarmem Seifenwasser aushalten.
- 5) Der Preis der Masse darf denjenigen des Gypses nicht erheblich übersteigen, auch darf der Preis der für die Herstellung der Abgüsse nöthigen Formen nicht erheblich von dem der echten Gypsformen abweichen.

6) Die Bewerber haben die Brauchbarkeit der von ihnen vorgeschlagenen Masse durch Einsendung von Proben derselben in unverarbeitetem und in verarbeitetem Zustande und auf Verlangen durch Ausführung von Probegüssen nachzuweisen.

7) Die unterzeichneten Ministerien behalten sich vor, eine Commission von Sachverständigen zur Prüfung der eingehenden Bewerbungen zu ernennen.

8) Die Preisbewerber haben ihren Einsendungen je ein versiegeltes und mit einem Motto versehenes Couvert, welches die Angabe des Namens enthält, beizugeben. Auf demselben ist ausserdem ausser die Adresse zu bezeichnen, an welche etwaige vor der Preisvertheilung erforderliche Mittheilungen oder Anfragen zu richten sein werden.

9) Die von der Prüfungscommission als den Bedingungen der Preisbewerbung entsprechend befundenen Mittheilungen, werden Eigenthum der Staatsregierung, welche den Namen des gekrönten Preisbewerbers öffentlich bekannt macht. Die übrigen Mittheilungen werden zwei Monate nach Entscheidung über die Bewerbungen an einer bei Bekanntmachung der Entscheidung zu bezeichnenden Stelle zur Entnahme durch den Einsender oder dessen sich legitimirenden Beauftragten bereit gehalten, alsdann aber cassirt.

10) Die Bewerbungen sind bis spätestens den 1. Dezember 1878 bei dem Königlich Preussischen Ministerium der geistlichen Unterrichts- und Medizinal-Angelegenheiten einzureichen.

Berlin, den 15. November 1877.

Die Königlich Preussischen Minister  
der geistlichen pp. Angelegenheiten. für Handel pp.  
Im Auftrage: - Im Auftrage:  
gez. Greiff. gez. Jacobi.

#### Berichtigungen.

Heft 16, Seite 1781, Zeile	5 v. o. lies:	„47—48“	statt	„47.45—48“.
- - 1781, -	10 v. o. lies:	„96—97“	statt	„90—97“.
- - 1781, -	11 v. o. lies:	„—“	statt	„61.14“.
- - 1781, -	12 v. o. lies:	„62.14“	statt	„—“.
- - 1788, -	6 v. o. lies:	„die“	statt	„sie“.
- - 1786, -	17 v. u. lies:	„Rinden des Ammoniums	salzes ab“	statt „Rinden ab“.
- - 1789, -	11 v. u. lies:	„Propylaldehydlösung	vermitteltst SH <sub>2</sub> , eine“	statt „Propylaldehydlösung eine“.
- - 1789, -	5 v. u. lies:	„kleineren“	statt	„kleinen“.
- - 1759, -	5 v. o. lies:	„Reiskleie“	statt	„Reisklein“.
- - 1759, -	6 v. u. lies:	„Solvay“	statt	„Solray“.

Heft 16, Seite 1788, Zeile 14	v. o. lies:	„Chloralderivate“	statt „Chlorderivate“.
- - 1871, - 9	v. o. lies:	„2000 Gr.“	statt „4000 Gr.“.
- - 1898, - 8	v. u. lies:	„darin“	statt „dann“.
- - 1899, - 8	v. o. lies:	„Rukawischnikoff“	statt „Bukawischnikoff“.
- - 1899, - 18	v. o. lies:	„19.62“	statt „16.92“.
- - 1899, - 14	v. o. lies:	„Winogradoff“	statt „Kinogradoff“.
- - 1899, - 18	v. o. lies:	„Butylmethylcarbinollessigsaures“	statt „Butylmethyllessigsaures“.
- - 1901, - 20	v. o. lies:	„41.49“	statt „41.40“.
- - 1902, - 1	v. u. lies:	„Reactionsprodukten“	statt „Reductionsprodukten“.
- - 1902, - 18	v. u. lies:	„beiden ersten“	statt „beiden“.
- - 1902, - 16	v. u. lies:	„hervortreten“	statt „hervorrufen“.
- - 1903, - 24	v. u. lies:	„in Aethyl- und Propargylalkohol erwies“	statt „erwies“.
- - 1903, - 1	v. u. lies:	„Methylchloracetal“	statt „Methylchloracetal“.
- - 1904, - 10	v. o. lies:	„Bromürs“	statt „Chlorürs“.
- - 1904, - 18 u. 14	v. o. lies:	„Aethylidenmoleküle“	statt „Aethylenmoleküle“.
- - 1904, - 10	v. u. lies:	„in dem käuflichen“	statt „käuflichen“.
- - 1904, - 11	v. u. lies:	„(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C = CH . CH <sub>3</sub> “	statt „(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C = C . CH . CH <sub>3</sub> “.
- - 1905, - 14	v. o. lies:	„CH <sub>2</sub> . CH <sub>2</sub> . CH <sub>2</sub> . CH = CH <sub>2</sub> “	statt „CH <sub>2</sub> . CH <sub>2</sub> . CH <sub>2</sub> = CH . CH <sub>2</sub> “.
- - 1905, - 1	v. u. lies:	„CH <sub>2</sub> . CH = CH . CH <sub>3</sub> “	statt „CH <sub>2</sub> . CH = CH <sub>3</sub> “.
- - 1905, - 2	v. u. lies:	„(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C = CH <sub>2</sub> “	statt „(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C = CH“.
- - 1905, - 6	v. u. lies:	„indirectem“	statt „directem“.
- - 1905, - 9	v. u. ist	„es“	zu streichen.
- - 1907, - 17	v. u. füge ein	„688“	nach „Pat. Spec.“.
Heft 17, - 1950, - 6	v. u. lies:	„β-Monochloracrylsäure“	statt „Monochloracrylsäure“.
- - 1950, - 15	v. o. lies:	„dieser“	statt „diesen“.
- - 1952, - 6	v. u. ist hinter	„haben“	einzufragen „durch H Br“.

Nächste Sitzung: Montag, 10. December 1877.

General-Versammlung: Freitag, 21. December, Abends 8 Uhr.

## Sitzung vom 10. December 1877.

Vorsitzender: Herr C. Liebermann, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Nach § 4 der Statuten sind zu ausserordentlichen Mitgliedern gewählt die Herren:

Adolph Fichler,  
August Stromeyer, } Chem. Univ.-Laborat., Göttingen;  
G. Rack,  
H. Aschenbrandt, }  
Dr. S. Valente, Istituto chimico Panisperna, Rom;  
S. Vischer, Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen  
a. Rh.;  
A. A. Prins Visser, }  
P. J. Deckers, } Chem. Univ.-Laborat., Leiden;  
Dr. F. W. Krecke, }  
Dr. Adolph von den Velden, } Chem. Univ.-Laborat.,  
Bernhard Lepsius, } Berlin;  
Hans Gysin, p. Adr. Hrn. Joh. Rud. Geigy, Basel;  
W. Ohlgart, Fabrikant, Kehl a. Rh.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Ludwig Sutter, Rector der kgl. Realschule, Landau [Pfalz]  
(durch H. Köhler und C. Schumann);  
Georg Mac Gowan, Blegbie, Upper Keith bei Edingburg  
(durch E. v. Meyer und A. Weddige);  
Ludwig Wolff,  
Georg Stirner,  
Dr. Johann Stelzer,  
Wilhelm Müller,  
Karl Müller,  
Johann Koimzoglus, } Chem. Laborat., Polytechnic,  
Johann v. Klyszynski, } München (durch E. Erlen-  
Franz Kinkelin, } meyer und J. v. Hörmann);  
Ludwig Kalwoda,  
Carl Hölzl,  
Hugo Fleck,  
Rudolf Erlenwein,  
Karl Antz,  
Dr. Leop. Ponndorf,  
Richard Möhlau, } Chem. Laborat., Polytechnic,  
Paul Gukassiantz, } Dresden (durch R. Schmidt  
Dr. Gustav Hufschläger, } und W. Hempel);  
Assistent,

Carl Hausser, p. Adr. HHrn. Würrh & Co., Wien, VII.  
Ulrichsplatz (durch E. Erlenmeyer und H. Bunte);  
Stuart-Forster, } Chem. Univ.-Laborat., Leipzig (durch  
C. Laar, } E. v. Meyer u. Ferd. Tisemann);  
Dr. Rudolf Wollny, )  
Wilhelm Reimann, ) Chem. Laborat., Polytechnic,  
Josef Loisinger, ) München (durch E. Erlenmeyer  
Gustav Henrich, ) und H. Bunte);  
Max Lebkowski, )  
Dr. Theodor Wilm, Chem. Laborat. d. technolog. Instituts,  
St. Petersburg (durch F. Beilstein und A. Kurbatow);  
Dr. Adolf Weber, Assistent, Chem. Univ.-Laborat., Zürich  
(durch V. Merz und H. Abeljanz);  
Dr. W. Lange, Neues chem. Laborat., Kiel (durch A. Laden-  
burg und H. Wichelhaus);  
Dr. G. Münder, Chem. Fabrik von Bieber, Uhlenhorst bei  
Hamburg (durch Th. Zincke und H. Wichelhaus);  
John Robinson, Oxford, Museum Laboratory (durch Eug.  
Sell und R. Biedermann);

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Edw. Vogel. Nature of the Physical Forces. San Francisco 1877. (Vom Verf.)  
Allgemeine Chemikerzeitung. No. 47, 48, 49, 50.  
Der Naturforscher. No. 48, 49.

Im Austausch:

Chemisches Centralblatt. No. 47, 48, 49.  
Deutsche Industriezeitung. No. 45, 46, 47, 48, 49.  
Monatsberichte der königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Maiheft.  
Organ des Centralvereins für Rübenzucker-Industrie. XV. Jahrg. November. Nebst  
Beilagen: „Der Marktbericht“ und „Der Rathgeber für Feld, Stall und Haus“.  
Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Proussen. Heft IX.  
Bulletin de l'Académie impériale des Sciences de St. Pétersbourg. T. XXIV, No. 2.  
Bulletin de la Société chimique de Paris. No. 11.  
Bulletin de la Société industrielle de Rouen. (Sept. et Oct.)  
Chemical News. No. 940, 941.  
Gazzetta chimica italiana. Fasc. X.  
Journal der Russischen chemischen Gesellschaft. No. 8.  
Journal of the Chemical Society. November.  
Le Moniteur scientifique. Decembre.  
Revue scientifique. No. 21, 22, 23.

Durch Kauf:

Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 226, Heft 4.  
Comptes rendus. T. LXXXV, No. 22, 23.

Der Schriftführer:  
Eug. Sell.

Der Vorsitzende:  
C. Liebermann.

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 9. December 1877.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, R. Biedermann, A. Franck, A. Geyger, G. Krämer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, F. Tiemann, H. Trommsdorff, H. Wichelhaus.

1) Es wird beschlossen, Vorschläge zur Wahl von Ehren-Mitgliedern und von Vorstands-Mitgliedern in Zukunft durch Rundschreiben, welche nur den, an die ordentlichen Mitglieder zu versendenden Heften der Berichte, beigelegt werden sollen, zu veröffentlichen.

2) Es wird der Vorstandsbeschluss vom 8. Juli 1877 in Erinnerung gebracht, dass die Ueberschrift „Mittheilungen aus dem n. n. Laboratorium“, unter welcher der Redaction zuweilen Abhandlungen zugehen, nicht mehr zum Abdruck in den Berichten zuzulassen ist. Die vorstehende Bestimmung soll am 1. Januar 1878 definitiv in Kraft treten.

3) Es wird beschlossen, in Zukunft kurze Referate über in Deutschland genommene chemische Patente in den Berichten abzudrucken.

4) Es wird beschlossen, den Vorstand der englischen chemischen Gesellschaft zu ersuchen, dem Correspondenten der deutschen chemischen Gesellschaft in London die Berichterstattung über die in England zur Veröffentlichung kommenden chemischen Aufsätze nach Möglichkeit zu erleichtern.

5) Die erste Sitzung der Gesellschaft im Jahre 1878 soll am Montag, den 14. Januar stattfinden.

6) Es wird beschlossen, kurze Auszüge aus den ausserhalb der Gesellschaft in Deutschland veröffentlichten chemischen Arbeiten in den Berichten zu publiciren und dafür den Abdruck von Titelübersichten der in anderen Journalen enthaltenen chemischen Abhandlungen einzustellen. Herr Pinner erklärt sich bereit, diese Berichterstattung, welche in Bezug auf Form und Ausführlichkeit den auswärtigen Correspondenzen angepasst werden soll, für das Jahr 1878 zu übernehmen.

Der Schriftführer:  
Ferd. Tiemann.

Der Vorsitzende:  
A. W. Hofmann.

## Mittheilungen.

### 526. Victor Meyer: Ueber Dampfdichtebestimmung.

(Eingegangen am 30. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Vor einiger Zeit beschrieb ich ein Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte hochsiedender Körper im Schwefeldampf<sup>1)</sup>, bei welchem das Dampfvolamen aus dem Gewichte der durch den Dampf verdrängten Wood'schen Legierung ermittelt wird. Um nach der gleichen Methode die Dampfdichte auch bei niedrigeren Temperaturen unter Anwendung von Quecksilber, anstatt der Legierung, zu bestimmen, bediene ich mich einer Vorrichtung, welche im Principe nichts Neues enthält<sup>2)</sup>, welche ich indessen mittheilen möchte, da dieselbe die Ausführung der Moleculargewichtsbestimmung zu einer un-  
gemein einfachen und bequemen Operation macht. Auch der Um-  
stand, dass das Verfahren nicht mehr als 30—40 Cc. Quecksilber  
erfordert, dürfte in einem Laboratorium, in welchem Dampfdichte-  
bestimmungen häufig von weniger Geübten ausgeführt werden, nicht  
unterschätzt werden.

An Stelle des Schwefeldampfs dient zur Erhitzung je nach dem Siedepunkte der Substanz der Dampf von Wasser, Anilin, Aethyl- oder Amylbenzoat, Körper, welche bekanntlich für diesen Zweck durch A. W. Hofmann eingeführt worden sind; für noch höhere Temperaturen habe ich Diphenylamin mit Vortheil benutzt. Die Heizflüssigkeit, von welcher man nicht mehr als 50—60 Cc. bedarf, kommt in den dünnwandigen Glaskolben *b* [Fig. I]<sup>3)</sup>, dessen Kugel ca. 80 Cc. fasst, während der Hals bei einer Länge von 750 Mm. einen Durchmesser von etwa 42 Mm. hat. Das aus dünnem Glase gefertigte Gefäß *a*, in welches die zu untersuchende Substanz und das Quecksilber gebracht wird und welches ca. 35 Cc. fasst, ist in Fig. II abgebildet. Das schmälere Schenkelrohr hat eine lichte Weite von 6 Mm. Um es in verticaler Stellung in den Dampfmantel einhängen zu können, wird ein dünner Draht in der in der Fig. I angedeuteten Art um dasselbe geschlungen und dieser an einen hakenförmig gebogenen, starken Draht gehängt, welcher an einem Stativ befestigt wird. Bei Ausführung der Bestimmung wird die Substanz, von welcher einige Centigramme genügen, wenn sie flüssig ist, in einem Hofmann'schen

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1216.

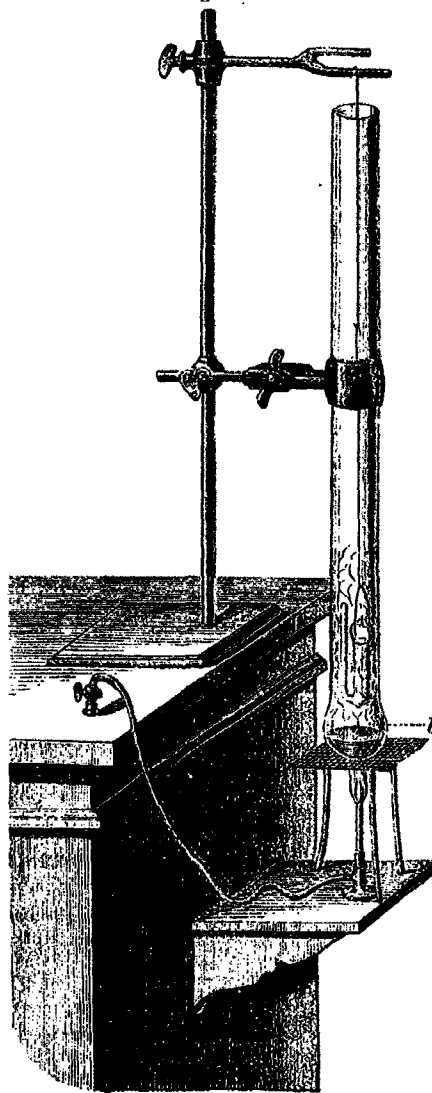
<sup>2)</sup> Vgl. die Untersuchungen von A. W. Hofmann, Wertheim, Watts, V. Meyer, Frerichs, Perennoud, Goldschmidt und Ciamician u. A.

<sup>3)</sup> Die Glasapparate wurden von Hrn. Gasbläser Kramer in Zürich gefertigt.



Fläschchen<sup>1)</sup>, wenn fest, im offenen Eimerchen abgewogen, in den Glasapparat *a* eingeführt und nun dieser mit der Substanz auf der Tarirwaage bis auf Decigramme genau gewogen, der Glasapparat wird darauf mit Quecksilber gefüllt, die Capillare bei *c* zugeschmolzen

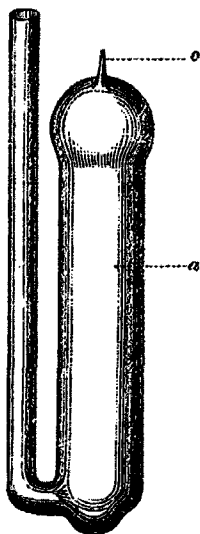
Fig. 1.



<sup>1)</sup> Nach dem Vorschlage Brühls (Ber. IX, 1871) benutzte ich gewöhnlich dasselbe Fläschchen, dessen Capacität durch Einbringen von etwas Quecksilber beliebig modificirt wurde.

und, nachdem er abermals auf der Tarirwaage gewogen, an dem Drahthalter in den Kolben eingeführt.

Die Flüssigkeit im Kolben wird nun zum Sieden erhitzt; dient Wasser zur Heizung, so entweicht dies theilweise, höher siedende Flüssigkeiten, wie Anilin etc. condensiren sich wenige Centimeter über dem Quecksilbergefass. Ein Bedecken des Kolbenhalses ist unnöthig, da der Dampf dieser Substanzen weit unter dem Ende desselben vollständig verdichtet wird, so dass man den Versuch beliebig lange fortsetzen kann. Sobald längere Zeit kein Quecksilber mehr ausfließt, hebt man den Apparat aus dem Kolben und wägt ihn nach dem Erkalten abermals bis auf Decigramme. Nachdem Barometerstand und Anfangstemperatur des Quecksilbers (Zimmertemperatur) ermittelt sind, ist noch die wirksame Quecksilbersäule im Schenkelrohr zu messen. Man öffnet zu diesem Zwecke die Capillare bei *c*, bewirkt durch geeignetes Neigen des Apparates, dass sich das Schenkelrohr ganz mit Quecksilber füllt und markirt nun den Stand des Quecksilbers im weiteren Schenkel durch einen Punkt mit der Schreibfeder. Die Höhendifferenz von diesem Punkte bis zum Ende des schmalen Schenkelrohrs wird bei Zimmertemperatur gemessen und der den Barometerstand angegebenden Millimeterzahl addirt. Für die genaue Berechnung ermittelt man auch den Inhalt des Fläschchens, indem man die Menge Quecksilber, welche es fasst bis auf die Decigramme wägt. Um das Glasgefäß *a* von Neuem benutzen zu können, hat man nur für Erhaltung der Capillare *c* zu sorgen.



Inhalt: ca. 85 Cc.

Die Berechnung geschieht nach der Formel<sup>1)</sup>:

$$d = \frac{S \cdot 760 (1 + 0.00366 T) 13.59}{(P+p-s)0.001298[(a+q)(1+0.0000303\{T-t\})-r(1+0.00018\{T-t\})][1+0.00018\{T-t\}]}$$

<sup>1)</sup> Es sei mir erlaubt, bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam zu machen, dass die von mir früher zur Berechnung der im Schwefeldampfe ausgeführten Dampfdichtebestimmungen (Berichte IX, 1225) angegebene Formel eine Ungenauigkeit enthält, welche allerdings das Endergebnis kaum merklich beeinflusst. Die richtige Formel lautet:

$$d = \frac{S \cdot 760 (1 + 0.00366 \cdot 444.2)}{0.001298 [P + \frac{2}{3}p] \left[ \left( \frac{a}{9.608} + \frac{q}{13.6} \right) (1 + 846.2 \cdot 0.0000303) - \frac{r}{9.158} \right]}$$

oder nach Zusammenziehung der Constanten:

$$d = \frac{S \cdot 1548600}{[P + \frac{2}{3}p] \left[ \left( \frac{a}{9.608} + q \cdot 0.07 \right) 1.01 - \frac{r}{9.158} \right]}$$

Es ist hierbei:

- S: das Gewicht der angewandten Substanz,  
 T: die Dampftemperatur,  
 t: die Zimmertemperatur,  
 P: der Barometerstand (auf 0° reducirt),  
 p: die wirksame Quecksilbersäule,  
 s: die Tension der Quecksilberdämpfe bei der Dampftemperatur,  
 a: das Gewicht der angewandten Menge Quecksilber,  
 q: das Gewicht Quecksilber, welches das Eimerchen fasst,  
 r: das Gewicht des nach Beendigung des Versuches in dem Schenkelapparat bleibenden Quecksilbers.

13.59 ist das spec. Gewicht des Quecksilbers bei 0°, 0.0000303 der Ausdehnungscoefficient des Glases, 0.00018 der des Quecksilbers (bei Temperaturen über 240° ist der letztere = 0.00019 zu setzen).

Zieht man die Constanten obiger Formel zu einer Zahl zusammen, so vereinfacht sich die Formel zu:

$$d = \frac{S \cdot (1 + 0.00366 T) \cdot 7988000}{(P + p - s) [(s + q)(1 + 0.0000303 T - t) - r(1 + 0.00018 T - t)] (1 + 0.00018 t)}$$

Die Dampftemperatur braucht beim Versuch nicht festgestellt zu werden, da die Siedepunkte der Heizflüssigkeiten bekannt sind. Bei Anwendung von Amylbenzotdampf ist die Dampftemperatur = 253°, bei Diphenylamindampf = 290° zu setzen, wie ich durch besondere Versuche ermittelt habe. Da nämlich die Siedepunkte dieser Flüssigkeiten von dem des Quecksilbers nicht allzuweit entfernt sind, und

In dieser Formel bedeutet:

- S: das Gewicht der angewandten Substanz,  
 P: den auf 0° reducirtten Barometerstand,  
 p: die wirksame Metallsäule,  
 a: die angewandte Menge der Legierung,  
 9.608: das spec. Gewicht der Legierung beim Sdpt. des Wassers,  
 9.158: dasselbe beim Sdpt. des Schwefels,  
 q: das Gewicht Quecksilber, welches das benutzte Eimerchen fasst,  
 r: das Gewicht der Legierung, welches am Ende des Versuches in dem Kugelapparate bleibt.

Wenn, wie gewöhnlich, das Eimerchen sehr klein ist, so kann, ohne nennenswerthe Aenderung des Endresultates, q vernachlässigt werden.

Nach dieser Formel umgerechnet, geben die früher (l. c.) von mir als Belegversuche mitgetheilten Bestimmungen folgende, von den damals angegebenen nur wenig abweichende Resultate:

	Berechnet nach der früher benutzten Formel.	Berechnet nach der corrigirten Formel.	Theorie.
Diphenyl . . .	5.83	5.84	5.82
Anthracen . . .	6.24	6.23	6.15
Methylantracen .	6.56	6.57	6.63
Anthrachinon . .	7.22	7.26	7.19
Triphenylamin . .	8.49	8.48	8.47
Paradibrombenzol .	8.14	8.16	8.15
Paradiphenylbenzol	3.00	3.08	7.95

nach den neuen Versuchen von Naumann die Siedepunkte von Gemengen mit einander nicht mischbarer Flüssigkeiten eine nicht unerhebliche Depression gegen die der einzelnen Substanzen zeigen, so schien es mir nicht erlaubt, bei den genannten beiden Körpern, den Einfluss des in die Heizflüssigkeit ergossenen Quecksilbers zu vernachlässigen. Es wurden daher die beiden angeführten Temperaturgrade ein für alle Mal festgestellt. — Die Tensionen des Quecksilbers, welche Regnault bekanntlich mit Genauigkeit für die Angaben des Luftthermometers bestimmt hat, wurden aus dessen bekannter Tabelle, mit Umrechnung für die Angaben des Quecksilberthermometers, durch Interpolation ermittelt.

Nach dem beschriebenen Verfahren sind folgende Bestimmungen ausgeführt worden:

#### I. Chloroform (im Wasserdampf).

$S = 0.0565$   $P = 722$  Mm.  $p = 53.5$  Mw.  $s = 0.75$  Mm.  $t = 14.8^\circ$   
 $T = 98^\circ$   $q = 0.5$ .

Schenkelapparat und Substanz . . . . .	28.4 Gr.
derselbe, nach Füllung mit Quecksilber	475.3 -
	also: $a = 446.9$ Gr.
derselbe, nach dem Erhitzen . . . . .	282.2 -
	also: $r = 253.8$ Gr.

	Berechnet.	Gefunden.
Dichte:	4.13	4.16.

#### II. Wasser (im Anilindampf).

$S = 0.0136$   $a = 485.3$   $r = 84.5$   $q = 1.0$   $t = 17.4^\circ$   
 $T = 180$   $P = 725.0$   $p^1) = 13$   $s = 11$ .

	Berechnet.	Gefunden.
Dichte:	0.62	0.62.

#### III. Monobrombenzol (im Anilindampf).

$S = 0.1192$   $a = 473.1$   $r = 81.6$   $t = 16.1$   $T = 180^\circ$   
 $P = 727.5$   $p = 20^1)$   $s = 11$   $q = 1.1$ .

	Berechnet.	Gefunden.
Dichte:	5.43	5.48.

#### IV. Phenol (im Dampf von Aethylbenzoat).

$S = 0.0671$   $a = 514.3$   $r = 127.0$   $q = 0.9$   
 $T = 207.5$   $t = 15.5$   $P = 725$   $p = 75$   $s = 24$ .

	Berechnet.	Gefunden.
Dichte:	3.25	3.21.

<sup>1)</sup> Dieser Versuch war mit einem Schenkelapparat angestellt, dessen schmales Schenkelrohr kurz abgeschnitten war, so dass die Quecksilbersäule den Druck nur wenig vergrösserte. Bei der Füllung eines solchen Apparates mit Quecksilber bediente ich mich eines Kautschuckschlauches.

## V. Naphtalin (im Dampf von Amylbenzoat).

S = 0.0444 a = 515.6 r = 231.9 q = 0.6 P = 712  
 p = 42 T = 253 t = 13.4 s = 69.5.

Berechnet. Gefunden.

Dichte: 4.43 4.41.

## VI. Diphenyl (im Diphenylamindampf).

S = 0.0530 a = 501.2 r = 219.9 P = 718 p = 52  
 T = 290 t = 16.5 q = 0.8 s = 165.7.

Berechnet. Gefunden.

Dichte: 5.32 5.24.

## VII. Benzoesäure (im Diphenylamindampf).

S = 0.0603 a = 471.7 r = 66.4 q = 1.0 P = 726  
 p = 23<sup>1)</sup> T = 290 t = 15.2 s = 165.7.

Berechnet. Gefunden.

Dichte: 4.22 4.20.

Gern sage ich Hrn. J. Züblin, Assistenten am hiesigen Laboratorium, meinen besten Dank für die eifrige Unterstützung, die er mir bei den beschriebenen Versuchen zu Theil werden liess.

## 527. W. Knecht: Einige Moleculargewichtsbestimmungen.

(Eingegangen am 30. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Anschliessend an die von mir früher in diesen Berichten mitgetheilten Moleculargewichtsbestimmungen, erlaube ich mir, über die Bestimmung der Dampfdichte einiger hochsiedender Körper zu berichten, welche ich auf Anrathen des Hrn. V. Meyer ausgeführt habe. Die Versuche wurden im Schwefeldampfe nach der von V. Meyer<sup>2)</sup> im vorigen Jahre angegebenen Methode, bei welcher die Wood'sche Legirung als Speerflüssigkeit dient, ausgeführt. Eine kleine Modification bei der Ausführung, welche ich mit Nutzen anwandte, besteht darin, dass der eiserne Deckel des Tiegels nicht nur in der Mitte eine Durchbohrung erhält, sondern dass von dieser aus in dem Deckel radial ein schmaler, der Dicke des Drahtbalters angemessener Ausschnitt angebracht wird. Das Herausnehmen des Apparates aus dem Tigel bei Beendigung des Versuches wird hierdurch wesentlich erleichtert. Während des Erhitzens wird der Einschnitt mit einer schmalen Eisen- oder Thonplatte bedeckt. — Das Zerschmelzen der Capillare fand ich zweckmässig mit der Gebläseflamme (anstatt mit dem Bunsen'schen Brenner) zu bewirken.

<sup>1)</sup> Siehe vorstehende Note.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1216.

## Reten.

Die Angaben über die abnorme Zusammensetzung der aus dem Reten durch Oxydation entstehenden Produkte machten es wünschenswerth, das Moleculargewicht des Kohlenwasserstoffs durch die Bestimmung der Dampfdichte zu controliren. Der Versuch führte zu einem, mit der Formel  $C_{18}H_{18}$  übereinstimmenden Resultat.

Angewandte Substanz = S = 0.0535 Gr.

Angewandte Legirung = a = 291.7 Gr.

Rest an Legirung im Apparat nach dem Erhitzen = r = 158.5 Gr.

Capacität des Eimerchens an Quecksilber . . . = q = 0.7 Gr.

Barometer . . . = P = 721.5 Mm.

Wirksame Metallsäule = p = 44 Mm.

	Berechnet.	Gefunden.
Dichte:	8.10	8.28.

## Fluoren.

Zu dem Versuche diente ein blendend weisses, von Hru. Prof. Liebermann herrührendes Präparat:

S = 0.0548 Gr., a = 295.2 Gr., r = 104.1 Gr.,

q = 0.7 Gr., P = 726.2 Mm., p = 39 Mm.

	Berechnet.	Gefunden.
Dichte:	5.78	5.77.

## Stilben.

S = 0.0530 Gr., a = 287.4 Gr., r = 123.4 Gr.,

q = 0.7 Gr., P = 732 Mm., p = 40 Mm.

	Berechnet.	Gefunden.
Dichte:	6.23	6.42.

Das Material war etwas bräunlich gefärbt; hierdurch erklärt sich die etwas zu hoch gefundene Zahl.

## Chrysen.

In seiner wichtigen Arbeit „über die Dampfdichten einiger hochsiedender aromatischer Verbindungen“ hat Gräbe<sup>1)</sup> u. a. auch die Moleculargewichte eine Anzahl von Theerkohlenwasserstoffen nach dem Dumas-Deville-Troost'schen Verfahren ermittelt; beim Chrysen war es ihm indessen nicht möglich, zu brauchbaren Resultaten zu gelangen, da der Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffes dem des Schwefels zu nahe liegt. Es ergaben sich daher zu hohe und nicht übereinstimmende Zahlen, nämlich 9.6, 11.7 und 10.8 an Stelle der berechneten Zahl 7.89. Da nun jetzt von den wichtigeren hochsiedenden Kohlenwasserstoffen des Theers das Chrysen der einzige

<sup>1)</sup> Gräbe, Liebig's Annalen 163, 861.

ist, dessen Dampfdichte noch unbekannt ist, so schien es mir der Mühe werth, zu versuchen, ob nicht das Meyer'sche Legirungsverfahren zu einem günstigen Resultate führen werde. Auch hier dient zwar Schwefeldampf zur Erhitzung, allein die zu verdampfende Substanzmenge ist eine sehr kleine, und grade die Unmöglichkeit, die für das Deville-Troost'sche Verfahren erforderlichen grösseren Mengen mittelst einer, doch immerhin begrenzten Schwefelmenge vollständig zu verdampfen hatte die früheren Versuche vereitelt. Für den Versuch stellte Hr. Prof. Gräbe ein in seinem Laboratorium dargestelltes, fast weisses Präparat freundlichst zur Verfügung, welches ich nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol verwandte.

S = 0.0517 Gr.,	a = 293.7 Gr.,	r = 160 Gr.,
q = 0.7 Gr.,	P = 718 Mm.,	p = 39 Mm.
	Berechnet.	Gefunden.
Dichte:	7.89	7.95.

Zürich, Pr. V. Meyer's Laboratorium.

### 528. Victor Meyer: Einführung stickstoffhaltiger Radicale in Fettkörper.

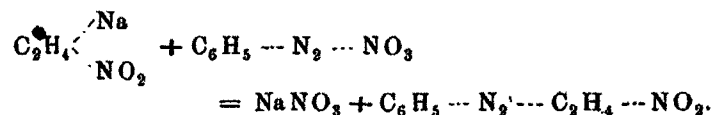
Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 30. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eng. Sell.)

Das vollkommen gleiche Verhalten, welches der Acetessigäther und das Nitroäthan gegen Natrium zeigen, legte mir die Vermuthung nahe, dass der Kalium- oder Natriumacetessigäther auch die beiden besonders charakteristischen Reactionen des Natriumnitroäthans, die gegen salpetrige Säure und gegen salpetersaures Diazobenzol, in analoger Weise zeigen werde. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung.

#### Azophenylacetessigsäure.

Natriumnitroäthan reagirt bekanntlich mit Diazobenzolsalzen nach der Gleichung: <sup>1)</sup>

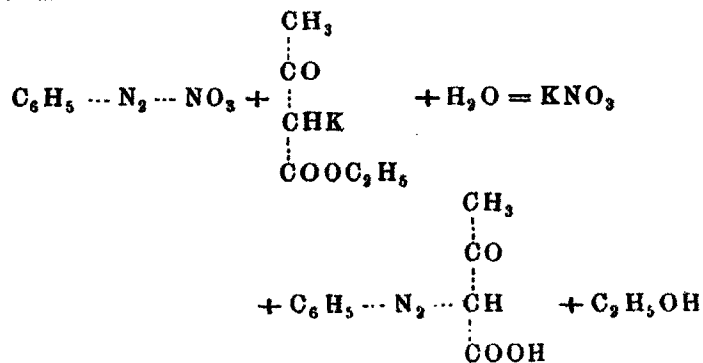


Acetessigäther wirkt analog. Löst man Acetessigäther (1 Mol.) in verdünnter Kalilauge (1 Mol.) und vermischt die Lösung mit einer stark verdünnten Lösung von salpetersaurem Diazobenzol, (bereitet durch Lösen von Anilin (1 Mol.) in verdünnter Salpetersäure (3 Mol.)

<sup>1)</sup> V. Meyer und G. Ambühl, diese Berichte VIII, 751.

und Hinzufügen einer Lösung von käuflichem, titrirtem Kaliumnitrit (1 Mol.), versetzt die entstandene Flüssigkeit mit überschüssiger, verdünnter Kalilauge, filtrirt von einem ausgeschiedenen, rothen Harz und säuert das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an, so entsteht eine voluminöse gelbe Fällung. Der Niederschlag wird filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Man erhält so schön goldgelbe, atlasglänzende, verfilzte Blättchen, die sich unter dem Mikroskop als durchsichtige Tafeln erweisen. Der reine Körper löst sich sowohl in Alkohol als in Alkalien gelb, während er, wenn uoch nicht umkrystallisirt, rothe Lösungen giebt. Er hat die Eigenschaften einer Säure und wird aus alkalischer Lösung durch Schwefelsäure in hell schwefelgelben Flocken gefällt. Seine Salze sind hellgelb und theilweise schön krystallisirt. In conc. Schwefelsäure ist er mit tiefgelber Farbe löslich.

Sein Schmelzpunkt liegt bei  $154^{\circ}$ — $155^{\circ}$ . Seine Zusammensetzung ist  $C_{10}H_{10}N_2O_3$ , und es kann die Reaction daher durch das Schema



ausgedrückt werden.

Analysen von Präparaten verschiedener Darstellung ergaben:

	Berechnet.	Gefunden.	
C	58.2	58.04	58.00
H	4.9	5.03	5.14
N	13.6	13.53	13.43 13.7.

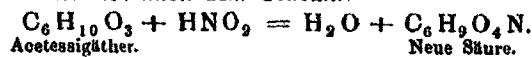
Sollte diese Substanz, mit deren Untersuchung Hr. Mallebrein beschäftigt ist, die für die Derivate des Acetessigesters charakteristischen Spaltungen zeigen, so wäre die Bildung einfacher, gemischter Azokörper zu erwarten, deren Radicale theils der aromatischen, theils der Fettreihe angehören.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigäther.

Vermischt man eine Lösung von Acetessigäther in stark verdünnter Kalilauge mit salpetrigsaurem Kali und fügt unter Abkühlung langsam



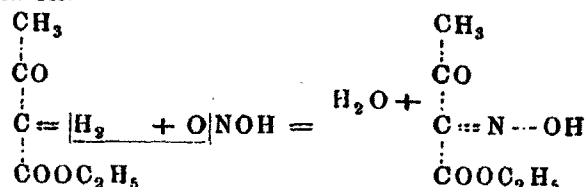
verdünnte Schwefelsäure hinzu, so resultirt eine Lösung, die sich mit Alkalien intensiv gelb färbt. Nach Uebersättigung mit Kali und darauf folgendem Ansäuern wird mit Aether extrahirt. Dieser vorsichtig abdestillirt, hinterlässt ein durchsichtiges Oel, das von Wasser und etwas unzersetztem Acetessigäther durch längeres Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure befreit wird. Obwohl die Eigenschaften desselben, — es zersetzt sich beim Versuche es zu destilliren — eine weitere Reinigung nicht gestatten, so ist doch der Verlauf der Reaction ein so glatter, dass die Säure sofort rein erhalten wird. Die Zusammensetzung derselben entspricht der Formel  $C_6H_9O_4N$  und die Reaction verläuft also nach dem Schema:



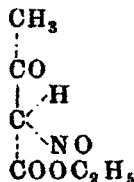
	Berechnet.	Gefunden.	
C	45.28	45.65	—
H	5.66	5.73	—
N	8.80	8.62	8.73.

Trotz der Uebereinstimmung der analytischen Daten mit der Theorie beabsichtige ich indess die Zusammensetzung der Säure, als eines nicht destillirbaren Oels, noch durch Analyse krystallisirbarer Derivate zu controliren. Solche erwarte ich vom Methylacetessigäther, welcher mit salpetriger Säure ein schön krystallisirendes Produkt giebt.

Die vollkommene Analogie, welche die Entstehung der Säure mit der der Aethylnitrosäure zeigt, legt den Gedanken nahe, dass die empirische Entstehungsgleichung in folgendes reactionelle Schema aufzulösen sei:



Es ist indessen auch denkbar, dass sich die Säure als eine Nitrosoverbindung der Formel

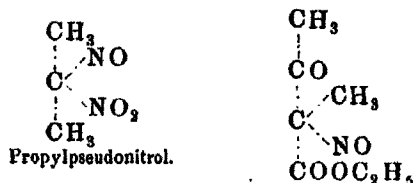


erweist.

Was ihre Eigenschaften anbelangt, so bildet sie ein durchsichtiges Oel, welches mit Wasser nicht mischbar ist und in demselben unter-

sinkt. In Alkalien löst sie sich mit intensiv gelber Farbe, welche beim Ansäuern verschwindet. Krystallisirte Salze habe ich noch nicht erhalten. Beim Kochen mit Salzsäure wird die Verbindung unter Bildung eines im Aether löslichen, krystallisirten Körpers gespalten. Mit Phenol und conc. Schwefelsäure giebt sie sogleich eine tief orange-rothe Lösung, aus welcher Wasser goldgelbe Flocken fällt.

Von Interesse wird es sein, die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Methyl- oder Aethylacetessigäther zu studiren. Wie die secundären Nitrokörper mit salpetriger Säure Pseudonitrole (Nitroso-substitutionsprodukte) geben, so werden höchst wahrscheinlich die secundären Acetessigester den Pseudonitrolen vergleichbare Nitrosoderivate erzeugen:



Die Spaltung derartiger Körper im Sinne der von Wislicenus in seinen schönen Untersuchungen über Acetessigester gegebenen Reactionen stellt allgemeinere Wege zur Gewinnung von Nitrosokörpern der Fettreihe in Aussicht.

Die Untersuchung der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Acetessigester beabsichtigen ich gemeinsam mit Hrn. Züblin fortzuführen.

#### 529. W. Michler und A. Gradmann: Zur Kenntniss des Dimethylanilins.

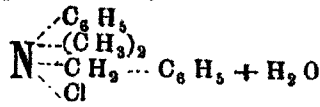
(Eingegangen am 30. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Vor einem Jahre theilten wir gelegentlich die Beobachtung mit<sup>1)</sup>, dass Chlorbenzyl und Dimethylanilin sich bei gewöhnlicher Temperatur zu einer krystallinischen Masse verbinden. Die nähere Verfolgung dieses Processes unternahmen wir, um zu prüfen, ob das Chlorbenzyl, wie nach unseren Versuchen das Benzoylchlorid, direct in den Benzolkern des Dimethylanilins eingreift oder ob zuvor ein Ammoniumchlorid entsteht. Wir konnten die so angedeuteten isomeren Verbindungen beide rein erhalten. In der Kälte entsteht ein Ammoniumsalz, in der Hitze das Salz einer flüchtigen Base. Werden gleiche Moleküle Chlorbenzyl und Dimethylanilin vermischt, so verwandelt sich das Gemenge nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in eine feste Krystallmasse. Durch Waschen mit Aether lässt sich leicht das

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1915.

derselben anhaftende Dimethylanilin und Chlorbenzyl entfernen und man erhält durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol die neue Verbindung leicht in schönen, tafelförmigen Krystallen. Dieselbe zeigt hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens die Eigenschaften eines Ammoniumchlorids; mit Silbernitrat giebt sie eine Fällung von Chlorsilber und wird durch Alkalien nicht zersetzt.

Die Analysen gaben Zahlen, welche für die Formel

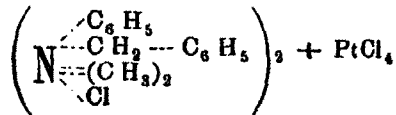


stimmen und nach welchen die Verbindung als Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid zu bezeichnen ist.

	Berechnet.	Gefunden.
C	67.79 pCt.	68.45 pCt.
H	7.53 -	7.84 -
Cl	13.37 -	13.16 und 13.27 pCt.

Der Körper löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ist dagegen in Aether unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 110° C. Beim Erhitzen verflüchtigt sich die Substanz.]

Mit Platinchlorid erhält man aus der wässrigen Lösung einen hellgelb gefärbten, pulverigen Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel



entspricht.

	Berechnet.	Gefunden.
Pt	23.71 pCt.	23.64 pCt.

Verhalten des Dimethylphenylbenzylammoniumchlorids bei der Destillation.

Auch diese Verbindung zeigt die Eigenschaft der Ammoniumchloride beim Erhitzen in ihre Componenten zu zerfallen. Bei der trockenen Destillation wurde ein öliges Destillat erhalten; dasselbe wurde mit Salzsäure versetzt, wobei sich ein Theil desselben löste. Der in Salzsäure unlösliche Theil wurde in Aether gelöst und destillirt und erwies sich als Chlorbenzyl. Die salzsaure Lösung gab mit Platinchlorid ein Doppelsalz, dessen Zusammensetzung der des salzsauren Dimethylanilins mit Platinchlorid entsprach.

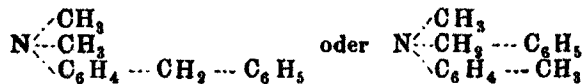
Verhalten des Dimethylphenylbenzylammoniumchlorids bei höherer Temperatur unter Druck.

A. W. Hofmann hat beim Erhitzen von Trimethylphenylammoniumjodid im geschlossenen Rohr die Bildung flüchtiger Basen beob-

achtet, welche durch Wanderung der Methylgruppe entstehen. Zu ganz analogen Resultaten führten Versuche mit dem neuen Ammoniumchlorid.

Als das Ammoniumchlorid mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohr einer Temperatur von ca. 220—230° ausgesetzt war, hatte sich der Röhreninhalt in eine honigartige Masse verwandelt. Das Reaktionsprodukt löste sich leicht in Wasser und hinterliess nur wenig eines auch in Salzsäure unlöslichen Körpers.

Die wässrige Lösung enthält die Chlorhydrate mehrerer Basen. Auf Zusatz von Natronhydrat scheidet sich sofort aus derselben ein Oel ab, dessen Hauptbestandtheil bei 335° C. siedet. Dasselbe löst sich leicht in Salzsäure, bildet aber damit keine krystallinische Verbindung. Das salzsaure Salz bildet mit Platinchlorid einen gelben öligen Niederschlag der nach kurzer Zeit fest wird. Eine Platinbestimmung dieses Doppelsalzes ergab einen Platinegehalt von 23,70 pCt. Pt, während das Platinsalz der Base:



23.71 pCt. Pt verlangt.

Ob eine Methyl- oder die Benzylgruppe in den Benzolkern gewandert ist, lässt sich noch nicht entscheiden.

#### Darstellung der freien Base aus dem Ammoniumchlorid.

Während nach der bequemen Methode von A. W. Hofmann gewöhnlich den Ammoniumjodüren durch Schütteln mit feuchtem Silberoxyd mit Leichtigkeit das Jod entzogen werden kann, wirkt Silberoxyd auffallenderweise auf Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid nicht in dem gewünschten Sinne ein. Selbst nach langem Kochen war keine Abscheidung von Chlorsilber zu beobachten, dagegen gelingt die Zersetzung leicht durch Silbersulfat. Das Ammoniumchlorid wurde mit der genau berechneten Menge Silbersulfat zusammengebracht, hierauf das ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat mit einer titrirten Barytlösung gefällt. Nach dem Abfiltriren des Bariumsulfats wurde das die freie Base enthaltende Filtrat bis auf ein kleines Volumen im Wasserstoffstrom eingedampft und zuletzt vollends über Schwefelsäure im Vacuum verdunstet.

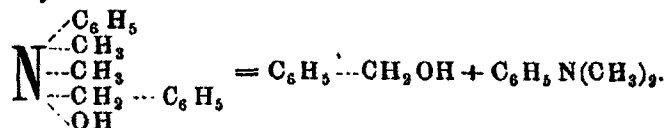
Die freie Ammoniumbase konnte nie krystallisirt erhalten werden, sie bildet auch nach langem Stehen unter dem Exsiccator immer noch eine syrupdicke Masse. Beim Stehen an der Luft verwandelt sie sich in ein kohlen-saures Salz; die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und fällt Eisen-, Kupfer-, Blei- u. s. w. Salze als Oxyhydrate.

### Verhalten der freien Ammoniumbase bei trockener Destillation.

Wird die Ammoniumbase trocken destillirt, so erhält man ein Destillat, das theils in Salzsäure theils in Aether löslich ist, dasselbe wurde mit Salzsäure angesäuert und hierauf mit Aether ausgezogen. Die ätherische Flüssigkeit gab bei der Fractionirung ein Destillat, das den Siedepunkt sowie den charakteristischen Geruch des Benzylalkohols zeigte.

Aus der salzsauren Lösung konnte mit Platinchlorid ein Doppelsalz bereitet werden, das bei der Analyse einen Plattingehalt von 29.71 pCt. ergab, während das Platindoppelsalz des salzsauren Dimethylanilins 30.21 pCt. Pt enthält.

Die Ammoniumbase spaltet sich also glatt in Benzylalkohol und Dimethylanilin



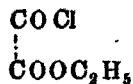
Zürich, V. Meyer's Laboratorium.

### 580. W. Michler und U. Hanhardt: Ueber Dimethylamidophenylglyoxalsäure.

(Eingegangen am 30. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Schon vor längerer Zeit haben wir die Einwirkung des Henry'schen Chlorids der Aethylglyoxalsäure auf Dimethylanilin untersucht, in der Absicht zu einer aromatischen Ketonsäure zu gelangen. Die Arbeiten Claisen's über Phenylglyoxylsäure und Hübner's und Buschka's über Phenoxyssäure waren damals noch nicht bekannt und die erste Notiz des Einen von uns über das Dimethylamidsubstitutionsprodukt der Phenylglyoxylsäure, welche letztere Claisen's schöne Untersuchungen seither näher kennen gelehrt haben, erschien kurze Zeit vor den ersten Publicationen Claisen's und Hübner's<sup>1)</sup>.

Zwei Moleküle Dimethylanilin wurden auf dem Wasserbade erwärmt und in kleinen Portionen ein Molekül des Chlorids

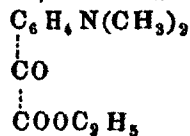


eingetragen, dann wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf die Reaktionsmasse in Wasser gegossen und das überschüssige

<sup>1)</sup> Vgl. Michler, diese Berichte X, 404; Claisen, X, 429; Hübner und Buschka, X, 479.

Dimethylanilin mit Wasserdämpfen weggekocht. Der neue Körper setzt sich beim Erkalten als krystallisirte Masse ab und wird behufs weiterer Reinigung mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und wenn nöthig noch mit etwas Thierkohle gekocht. Man erhält so hübsche, gelbe Blättchen von der Farbe der Pikrinsäure, deren Schmelzpunkt bei 95° C. liegt.

Die Analyse gab Zahlen, welche für die Formel



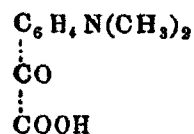
stimmten.

	Berechnet.	Gefunden.
C	65.15 pCt.	65.21 pCt.
H	6.83 -	7.02 -
N	6.33 -	6.09 -

wonach die Verbindung als der Aethyläther einer Dimethylamido-phenylglyoxyssäure anzusprechen ist.

Er löst sich leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und ist in Wasser unlöslich. Beim Kochen mit Wasser wird er nicht zersetzt; dagegen ist er nicht unzersetzt destillirbar. Durch Alkalien wird er leicht verseift.

Um die freie Säure



zu erhalten, wurde mit Baryt verseift, dann das Bleisalz bereitet, und dies, in Wasser suspendirt und unter Kochen mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit wurde beim Eindampfen die Säure in kleinen, gelblichen Blättchen oder Nadeln erhalten. Dieselbe ist in Wasser und Alkohol löslich, schwieriger jedoch in Aether und Chloroform.

Der Schmelzpunkt liegt bei 187°.

Von den Salzen wurden das Natron- und Barytsalz analysirt.

Das Natronsalz wurde dargestellt durch Verseifen des Aethers mit alkoholischem Natronhydrat. Es bildet kleine weisse Nadeln. Das bei ca. 150° C. getrocknete Natronsalz ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Na	10.69 pCt.	10.24 pCt.

Das Barytsalz, erhalten durch Verseifen des Aethers mit Barythydrat, bildet farblose Blättchen. Es wurde ebenfalls bei ca. 150° C. getrocknet und ergab

	Berechnet.	Gefunden.
Ba	26.21 pCt.	25.91 und 26.45 pCt.

Von einer weiteren Verfolgung des Gegenstandes standen wir ab, da der von Claisen eingeschlagene Weg in einfacherer Weise zur Gewinnung aromatischer Ketonsäuren führt.

Zürich, V. Meyer's Laboratorium.

### 531. Jul. Züblin: Ueber Normalnitrobutan.

(Eingegangen am 30. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Die in der Correspondenz aus Zürich, Heft 12 des laufenden Jahrganges dieser Berichte, angekündigte Arbeit über Normalnitrobutan hat ihren Abschluss gefunden und ich erlaube mir hiermit die Ergebnisse derselben mitzuthemen.

Als Ausgangsmaterial diente mir Normalbutylalkohol, den Hr. Prof. V. Meyer der Güte des Hrn. Fitz in Strassburg verdankte. Der Alkohol wurde auf die übliche Art in Normalbutyljodür (Siedep. 124—127° uncorr.) übergeführt und dieses sodann in

#### Normalnitrobutan.

Dasselbe erhielt ich durch Einwirkung von Silbernitrit auf das Jodür, entsprechend der Darstellungsmethode der niederen Homologen, jedoch in etwas abweichender Weise. In das gekühlte Normalbutyljodür wurde das Silbernitrit sehr allmählig (während ca. 24 Stunden) in kleinen Antheilen eingetragen unter Vermeidung jeder Erwärmung. Das Reactionsprodukt wurde in Aether aufgenommen. Nach dem Abdestilliren desselben hinterblieb ein gelbes Oel, ein Gemisch von Nitrokörper und Nitrit, welches fractionirt wurde. Die Ausbeute betrug etwa 53 pCt. an Nitrokörper.

Normalnitrobutan bildet eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit, welche auf Wasser schwimmt und bei 151—152° C. (corr.) unzersetzt destillirt; sein Dampf zeigt keine Neigung zu explodiren; es ist eine schwache Säure, löst sich in conc. Kalilauge auf und wird durch Säuren wieder abgeschieden. Die Analyse bestätigte die Formel:

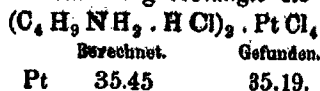


	Berechnet.	Gefunden.
C	46.60	46.63
H	8.73	8.76

#### Reduction.

Als normales Nitrobutan musste dasselbe bei der Reduction Normalbutylamin liefern. Der Versuch bestätigte dies. Nitrobutan mit Zinn und Salzsäure behandelt, liefert nach dem Entzinnen der Lösung mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen derselben eine weisse, zer-

flüssliche Masse, welche, in conc. Lösung mit Platinchlorid versetzt, einen Niederschlag giebt. Aus siedendem Wasser umkrystallisiert, erhielt ich das Platindoppelsalz in Gestalt atlasglänzender, goldgelber Blättchen. Die Platinbestimmung bestätigte die Formel:



Auffallend ist die Eigenschaft des so erhaltenen Normalbutylaminchlorhydrats, alkalische Kupfer-, Silber- und Quecksilber-Lösung mit grosser Leichtigkeit zu reduciren. Dies rührt nicht etwa, wie ich anfänglich vermuthete, von Spuren Hydroxylamins her; denn die über Kali destillirte Base zeigt das gleiche Verhalten.

#### Einwirkung von Salzsäure.

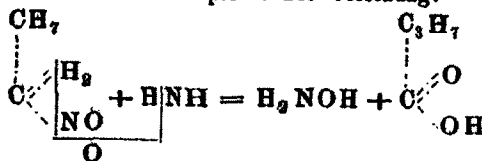
Wie die übrigen primären Nitrokörper spaltet sich das Normalnitrobutan durch Einwirkung von Salzsäure bei ca. 140° C. in Hydroxylamin und Normalbuttersäure. Die Reaction verläuft ganz glatt. Ich charakterisirte das salzsaure Hydroxylamin durch seinen Schmelzpunkt (153° C.), seine reducirenden Eigenschaften und durch die Chlorbestimmung, welche mit der Formel  $NH_2OH \cdot HCl$  stimmte.

	Berechnet für salzs. Hydroxylamin.	Gefunden.
Cl	51.08	51.17.

Um die Buttersäure als solche zu identificiren, stellte ich erst das Bariumsalz und daraus das Silbersalz dar, dessen Analyse zur Formel  $C_3H_7COOAg$  führte.

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	55.38	55.11.

Zum Beweise, dass die entstandene Buttersäure Normalbuttersäure sei, stellte ich das Calciumsalz dar, dessen klare, kalt gesättigte Lösung beim Erhitzen eine reichliche Krystallisation ausschied, welche sich beim Abkühlen wieder löste; die bekannte Reaction der Normalbuttersäure. Die Reaction entspricht der Gleichung:



#### Normalbutylnitrosäure.

Als primärer Nitrokörper müsste Normalnitrobutan bei der Einwirkung von salpêtriger Säure eine Nitrosäure liefern. Analog verfahren, wie bei den niederen Homologen angegeben, erhielt ich die Normalbutylnitrosäure als gelbliches Oel, welches sich in Alkalien mit



intensiv rother Farbe löst. In ihren Eigenschaften gleicht sie völlig der von Demole beschriebenen Isobutylnitroäure. Wie diese kann sie nicht rein erhalten werden.

Normales Monobromnitrobutan  $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{Br} \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$ .

Dargestellt nach der Methode von Tscherniak, Einwirkung von Brom auf Normalnitrobutankalium, bildet es ein schweres, schwachgelbliches Oel mit dem charakterisirten Geruch der gebromten Nitrofettkörper. Es siedet unter ganz geringer Zersetzung bei 180—181° C. (corr.) und besitzt saure Eigenschaften. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

	Berechnet.	Gefunden.
Br	48.96	48.84.

Normales Dibromnitrobutan  $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---C}\begin{matrix} \text{Br} \\ \text{Br} \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$ .

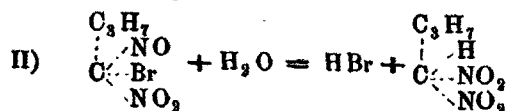
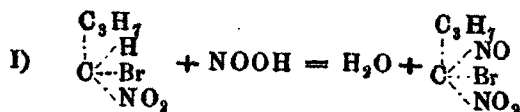
Es wurde gewonnen nach der Methode von V. Meyer, Einwirkung von Brom auf Normalnitrobutan in Gegenwart von Kalilauge, und bildet ein schweres, gelbliches, stechend riechendes Oel, welches mit Wasserdämpfen flüchtig ist und unter unbedeutender Zersetzung bei 203—204° C. (corr.) siedet. Es ist in Kalilauge unlöslich, besitzt also keine sauren Eigenschaften, wie aus seiner Formel erhellt.

	Berechnet.	Gefunden.
Br	61.30	61.19.

Normalbinitrobutan  $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---C}\begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \\ \text{H} \end{matrix}$ .

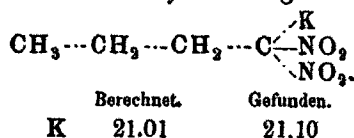
Ter Meer hat im hiesigen Laboratorium das Binitroäthan dargestellt durch Einwirkung von Kalihydrat und Kaliumnitrit auf Monobromnitroäthan; auf analoge Art gewann ich das Normalbinitrobutan, ging jedoch von der Vorschrift ter Meer's ab, indem ich nicht in alkoholischer, sondern in wässriger Lösung arbeitete. Ich löste das Normalmonobromnitrobutan in einem Ueberschusse Kalihydrats auf, dem die entsprechende Menge des Nitrits hinzugefügt war, was durch Schütteln erreicht wurde, verdünnte hierauf sehr bedeutend mit Wasser und säuerte mit verdünnter Schwefelsäure langsam an; die gelblich gefärbte Flüssigkeit wird dabei erst milchig getrübt, dann färbt sie sich gelbgrün, grün und endlich hellblau (dabei bildet sich wohl vorübergehend ein leicht zersetzbares Bromperoxynitrol, da das Bromnitrobutan ein secundärer Nitrokörper ist). Setzt man nun Kalilauge hinzu, so erfolgt das Farbenspiel in umgekehrter Reihenfolge und es

resultirt eine tiefgelbe Lösung des Normalbinitrobutankaliums. Man säuert an und extrahirt das Normalbinitrobutan durch Aether. Nach Abdestilliren desselben bleibt ein gelbliches Oel, welches unter Zersetzung bei etwa 190° C. zu destilliren beginnt. Normalbinitrobutan besitzt einen eigenthümlich süsslichen Geruch. Zur Feststellung seiner Formel dienten seine Salze, welche, abweichend von denen des Dinitroäthans, nicht explosiv sind. Seine Bildung erfolgt wohl nach den Gleichungen:



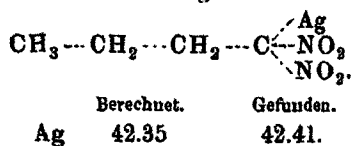
#### Normalbinitrobutankalium.

Erhalten durch Vermischen von Binitrobutan mit alkoholischem Kali und Auswaschen des gebildeten Krystallbreies mit absolutem Alkohol, bildet dasselbe goldgelbe, glänzende Blättchen. In Wasser und Alkohol mit rein und intensiv gelber Farbe löslich. Durch Verdunstung aus wässriger Lösung erhielt ich es in durchsichtigen, gelben, rechtwinkligen Tafeln. Die Analyse bestätigte die Formel



#### Normalbinitrobutansilber.

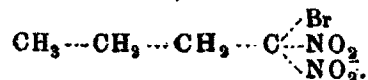
Aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes durch Fällung mit Silbernitrat erhalten. Aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, bildet es grosse, tiefgelbe, glänzende Blätter, welche Dichroismus zeigen, nämlich im reflectirten Lichte schön blauviolett erscheinen. Die Analyse stimmt auf die Zusammensetzung:



#### Normalmonobrombinitrobutan.

Durch Einwirkung von Bromwasser auf Normalbinitrobutankalium resultirte ein schwach gelblich gefärbtes, stechend riechendes Oel, wel-

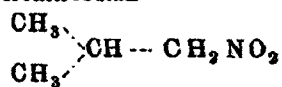
ches ich aber nicht rein erhalten konnte, da es nicht unzersetzt flüchtig ist. Aus Analogien zu schliessen, hat es die Formel



Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

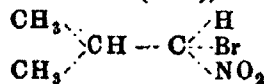
532. Jul. Züblin: Zur Kenntniss des primären Isonitrobutans.  
(Eingegangen am 30. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Bei Anlass der Arbeit über Normalnitrobutan und seine Derivate, habe ich auch das schon von Demole im hiesigen Laboratorium dargestellte, primäre Isonitrobutan



in den Kreis meiner Untersuchung gezogen und erzielte hierbei folgende Resultate.

Isomonobromnitrobutan. Nach der mehrerwähnten Methode Tscherniaks dargestellt, bildet dasselbe ein schweres Oel, welches in allen Eigenschaften seinem Isomeren gleicht; sein Siedepunkt liegt etwas niedriger, bei 173—175° C. (corr.), die Formel

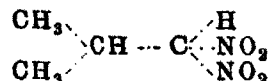


wurde durch die Analyse bestätigt.

	Berechnet.	Gefunden.
Br	43.96	44.23.

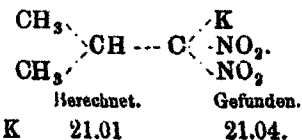
Das Dibromisonitrobutan hat schon Demole beschrieben.

Isobinitrobutan

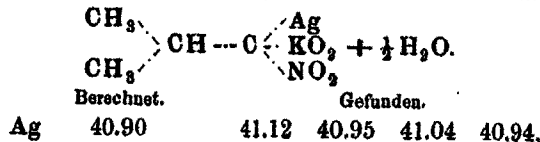


analog dem Normalbinitrobutan erhalten, bildet ein gelbliches Oel, welches nicht unzersetzt destillirt. Sein Dampf verbrennt ohne Explosion mit fahlgesäumter, leuchtender Flamme. Seine Salze werden wie die des Isomeren dargestellt. Dieselben sind nicht explosiv.

Isobinitrobutankalium bildet gelbe, in Wasser sehr leicht, mit rein gelber Farbe, lösliche Nadelchen. Die Analyse führt zu der Formel:



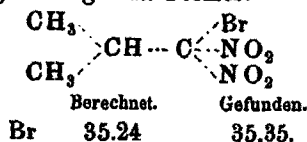
**Isobinitrobutansilber.** Aus heissem Wasser krystallisiert, bildet es gelbe, lebhaft glänzende Nadeln, welche sehr lichtempfindlich sind. Die Analyse bewies, dass in diesem Salze merkwürdigerweise  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser enthalten ist, dass es somit die Formel besitzt:



Diese Analysen wurden mit Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführt, so dass an der Zusammensetzung, trotz ihrer Absonderlichkeit, nicht zu zweifeln ist. Eine directe Wasserbestimmung lassen die Eigenschaften des Salzes nicht zu.

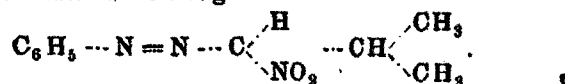
**Isomonobrombinitrobutan.** Zur Darstellung desselben löste ich Isobinitrobutankalium in Wasser und versetzte solange mit verdünntem Bromwasser, bis die gelbe Farbe verschwunden war und einer Färbung durch geringen Bromüberschuss Platz gemacht hatte. Das überschüssige Brom wurde durch wässrige, schweflige Säure entfernt, und das Bromprodukt mit Wasserdämpfen überdestillirt. Da bei dieser Umsetzung stets Isobinitrobutan zurückgebildet wird, welches dem Bromprodukte anhaftet, so wusch ich das letztere mit überaus verdünnter Natronlauge, und destillirte es noch einigemal mit Wasserdämpfen über. Bei diesen Operationen war das Oel zu einer weissen, kampherähnlichen Masse erstarrt, welche in Aether aufgenommen wurde, und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium, sowie Abdunsten des Lösungsmittels, als feste Masse hinterblieb. In diesem Zustande schmolz das Bromprodukt bei Handwärme; um es von anhaftendem Oele zu befreien, wurde es zwischen Filtrirpapier gepresst, welches durch eine Eis-Kochsalzmischung kalt gehalten wurde.

Isomonobrombinitrobutan resultirt so als farblose, glasglänzende, kampherähnliche Masse von stechendem Geruch. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $+38^\circ \text{C}$ . Ueber Schwefelsäure gelegt, verflüchtigt es sich mit grosser Schnelligkeit. Durch Alkalien wird es äusserst leicht zersetzt, unter Rückbildung von gelben Alkalisalzen des Isobinitrobutans. Die Brombestimmung bestätigte die Formel:



**Isonitrobutylazophenyl.** Die gemischte Azoverbindung aus salpetersaurem Diazobenzol und Nitroäthankalium wurde von V. Meyer und A mbühl dargestellt. Ganz analog erhält man genannte Verbindung durch Vermischen von salpetersaurem Diazobenzol mit einer Lösung

von Isonitrobutankalium. Sie scheidet sich dabei als gelbes Oel ab, welches sich in Alkalien mit schön gelbrother Farbe löst. Vermuthlich hat es die Zusammensetzung:



Da es nicht, wie seine niederen Homologen krystallisirt, musste auf seine Reindarstellung verzichtet werden. Es verdient bemerkt zu werden, dass die Krystallisationsfähigkeit der Nitroisäuren, und gemischten Azokörper, welche sich von den Nitroctanen ableiten, mit der Propylreihe abschliesst. Von der Butylreihe aufwärts sind, soweit bis jetzt bekannt, die betreffenden Körper Oele.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

### 533. F. Beilstein u. A. Kurbatow: Ueber Dichloraniline.

(Eingegangen am 3. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Von den 6 möglichen Isomeren des Dichloranilins sind drei bekannt: 1) Das Para-Dichloranilin  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NH}_2$  (Schmelzp.  $50^\circ$ ; Sdp.  $251^\circ$ ), welches sich vom p-Dichlorbenzol ableitet. 2) Gewöhnliches Dichloranilin <sup>1)</sup>  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NH}_2$  (Schmelzp.  $63^\circ$ ; Sdp.  $245^\circ$ ). 3) Symmetrisches Dichloranilin <sup>2)</sup>  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NH}_2$  (Schmelzp.  $50.5^\circ$ ). Die beiden letzten Dichloraniline leiten sich vom m-Dichlorbenzol ab.

Es ist uns gelungen die zwei Amidoderivate, welche sich vom o-Dichlorbenzol ableiten, darzustellen.

Zunächst constatirten wir, dass das gewöhnliche Dichlorbenzol nicht nur beim Chloriren von p-Chloranilin, sondern auch von o-Chloranilin entsteht.

Beim Chloriren von m-Chloranilin entstehen zwei Dichloraniline, das schon bekannte p-Dichloranilin (Schmelzp.  $50^\circ$ ) und ein neues, das wir als o-Dichloranilin bezeichnen. Zur Darstellung desselben löst man Acet-m-Chloranilid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{H}$  in etwa 3 Theilen Essigsäure von 90 pCt. und leitet (2 Mol.) Chlor hindurch. Man zerlegt die gechlorten Anilide mit Natronlauge, giebt zu dem Gemisch der freien Basen die äquivalente Menge Schwefelsäure und destillirt so lange mit Wasser, als noch Oeltropfen übergehen. Versetzt man nun den Retortenrückstand mit Natronlauge, so geht o-Dichloranilin über, das man nur noch einmal aus Ligroin umzukrystallisiren braucht.

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 182, 95.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 145.

Die öligen Basen des Destillates werden durch verdünnte Salzsäure (1 Mol. HCl von 1.12 und 2 Mol. Wasser) von einem Gehalte an Trichloranilin befreit und dann fractionirt. Die bei 250–260° übergehenden Antheile scheiden, beim Stehen in der Kälte für sich, oder in 40procentigen Alkohol gelöst, p-Dichloranilin aus.

o-Dichloranilin entsteht ebenfalls beim Reduciren von Nitro-o-Dichlorbenzol  $C_6H_3Cl_2(NO_2)$  (Schmelzp. 43°).

o-Dichloranilin  $C_6H_3Cl_2(NH_2)$  krystallisirt aus Ligroin, worin es schwer löslich ist, in langen, glänzenden Nadeln. Schmelzp. 71.5°; Sdp. 272°.

Es löst sich leicht in schwacher Salzsäure und ist eine verhältnissmässig starke Base, wie aus dem Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure in der Siedehitze zu entnehmen ist.

Das Acetylderivat  $C_6H_3Cl_2.N(C_2H_5O).H$  krystallisirt aus 50procentiger Essigsäure in kleinen Nadeln. Es löst sich ziemlich leicht in solcher Säure. Schmelzp. 120.5°.

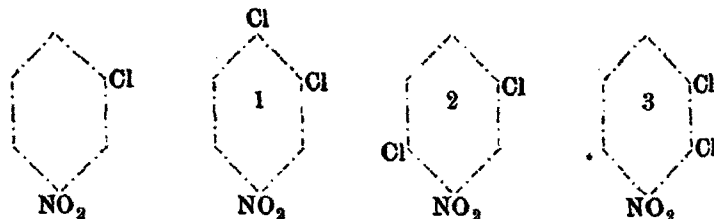
Wir haben das o-Dichloranilin in ein Diazoderivat übergeführt und aus letzterem Trichlorbenzol dargestellt. Wie zu erwarten stand erhielten wir das gewöhnliche, unsymmetrische Trichlorbenzol. Benachbartes o-Dichloranilin  $C_6H_3Cl_2(NH_2)$ . Durch Chloriren von Nitrobenzol, bei Gegenwart von  $SbCl_5$ , behufs Darstellung

von m-Chlornitrobenzol, erhielten wir eine ansehnliche Menge höher siedender Portionen, die wir fractionirten. Das bei 250–270° aufgefangene wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt und die in Freiheit gesetzten Basen in verdünnter Salzsäure gelöst, um beigemengtes  $C_6H_3Cl_4$  und  $C_6HCl_5$  zu entfernen. Die solchergestalt gereinigten Basen fractionirten wir und brachten die bei 240–250° und 250–200° siedenden Antheile in eine Kältemischung. Dadurch konnte p-Dichloranilin abgeschieden werden. Die abgepressten obigen Basen wurden nun in schwacher Salzsäure (1 Vol. HCl von 1, 2 und 5 Vol.  $H_2O$ ) unter Erwärmen gelöst und die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle abfiltrirt. Aus diesem salzsauren Salze konnten wir nun leicht ein constant siedendes Dichloranilin abscheiden. In den salzsauren Filtraten fanden wir viel m-Chloranilin und o-Dichloranilin (Schmelzp. 71.5°).

Das benachbarte o-Dichloranilin gewannen wir völlig rein durch Ueberführen desselben in die Acetylverbindung und Zerlegen der letzteren mit Natron. Es schmilzt bei 23–24° und siedet bei 252° (Thermometer im Dampf). Nach dem Schmelzen erstarrt es zu grossen Prismen. Es löst sich leicht in Weingeist oder 50procentiger Essigsäure, schwer in Ligroin.

Das Acetylderivat  $C_6H_3Cl_2 \cdot N(C_2H_5O)H$  wurde zunächst aus 50procentiger Essigsäure und dann aus Benzol (Sdp. 80—85°) krystallisiert. Es krystallisiert in langen Nadeln, löst sich ziemlich schwer in 50procentiger Essigsäure oder Benzol, sehr schwer in Ligroin, leichter in Alkohol. Schmelzp. 156—157°.

Das benachbarte o-Dichloranilin verdankt offenbar seine Entstehung einem entsprechenden Nitrodichlorbenzol, das wir aus dem Gemisch von gechlorten Körpern wohl schwerlich hätten isoliren können. Da dieses  $C_6H_3Cl_2(NO_2)$  aber aus m-Nitrochlorbenzol entsteht, so ist damit auch die Constitution desselben sowie des Dichloranilins erschlossen. Beim Chloriren von m-Chlornitrobenzol können nun 3 Nitrodichlorbenzole entstehen:



Die Bildung eines symmetrischen Nitrodichlorbenzols bleibt — als gegen alle Erfahrung streitend — ausgeschlossen. Durch Reduction des 1. und 2. Nitrodichlorbenzols kommen wir auf p- und o-Dichloranilin. Da unser neues Dichloranilin aber von diesen beiden durchaus verschieden ist, so kann ihm nur die Formel 3 zukommen.

Wir haben diese Schlussfolgerung geprüft. Das neue o-Dichloranilin wurde in das Diazoderivat übergeführt und das Platindoppelsalz des letzteren mit Soda geglüht. Wir erhielten benachbartes Trichlorbenzol mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften. Es wurde daraus auch noch  $C_6H_3Cl_3(NO_2)$  (Schmelzp. 55—56°) dargestellt.

Um die Reihe der Dichloraniline abzuschliessen, fehlt also nur noch das benachbarte m-Dichloranilin  $C_6H_3Cl(NH_2)Cl$ .

#### 534. Max Kretschmar: Zur Analyse des Butterfettes.

(Aus dem Laboratorium der Versuchsstation Bonn.)

(Eingegangen am 6. Decbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Bei der regen Theilnahme, welche die Untersuchung der für den Lebensmittel-Markt bestimmten Produkte momentan erfährt, fehlt es nicht an Vorschlägen, welche die Analyse dieser Produkte vereinfachen resp. denselben eine zuweilen vermisste absolute Zuverlässigkeit verleihen sollen.

Für die Untersuchung der Butter liegen eine ganze Reihe von Methoden vor. Einige beziehen sich auf das Verhalten der Butter unter dem Mikroskop. Lechartier<sup>1)</sup> giebt an, dass eine reine, frische, nicht geschmolzene Kochbutter unter dem Mikroskop nur eiförmige Körner, dagegen nie Krystalle zeige, während dies bei der Kunstbutter, selbst wenn sie mit echter Butter vermischt, stets der Fall sei, und ebenso geschmolzene Butter theilweise krystallinisch erscheine. Ebenso rein physikalischer Natur wie diese Unterscheidung reinen Butterfettes von gefälschter Butter, ist die, die auf der Verschiedenheit der Schmelzpunkte beider beruht. Moser<sup>2)</sup> fand den Schmelzpunkt reiner Butter bei 33—37° C. liegend, während eine Pariser Kunstbutter bei 27°, eine Wiener bei 31.7° schmolz. Die geringe Differenz der Schmelzpunkte (31.7—33°), auf welchen hier die oft folgenschwere Entscheidung, ob verfälscht oder rein beruht, muss die Anwendung dieser Methode bei gerichtlichen Entscheidungen mindestens als bedenklich erscheinen lassen. J. Bell<sup>3)</sup> nimmt nach zahlreichen Untersuchungen das spezifische Gewicht des reinen Butterfettes 0.910—0.913 bei 37.8° C. als charakteristisch für unverfälschte Butter an, in Anbetracht, dass andere Fette höchstens ein solches von 0.90456 erreichen, — eine Unterscheidung, die sich auf womöglich noch subtilere Differenzen als die vorhergehende stützt. Eine chemische Methode, beruhend auf der Trennung der flüchtigen von den nichtflüchtigen Fettsäuren ist endlich die von Lechartier<sup>1)</sup>, nach welcher 50 Gr. Butter mit 25 Gr. Natriumhydrat verseift und mit 50 Gr. Weinsäure destillirt werden sollen. Nach Sättigung des Destillates mit Baryt und Abdampfen liefert die angewandte Menge Butter 6 Gr. Barytsalze, während man aus demselben Quantum Talgbutter höchstens  $\frac{1}{7}$  dieser Menge erhält. Die practische Ausführbarkeit dieser Methode scheiterte leider an der Schwierigkeit, wenn nicht Unmöglichkeit die flüchtigen Fettsäuren vollständig unzersetzt zu destilliren.

Eine wirkliche Beachtung und praktisch verbreitete Anwendung hat jedoch, wie es scheint, die Methode Hehner's und Angell's<sup>4)</sup> gefunden, welche auf Bestimmung der in Wasser unlöslichen Fettsäuren der Butter beruht, Hehner erhielt bei Verseifung von reinem Butterfett mit wässrigem Kaliumhydrat 85.4—86.2 pCt. unlösliche Fettsäuren, bei Anwendung alkoholischer Lauge 86.5—87.5 resp. 88 pCt. und nimmt letzteren Procentsatz als den höchst möglichen an. Da alle andern auf dieselbe Weise untersuchten Fette durch-

<sup>1)</sup> Annales agronomiques 1875, S. 466.

<sup>2)</sup> Dingl. Journal Bd. 216, S. 288.

<sup>3)</sup> Milchzeitung 1877, No. 30, S. 407—409 nach dem Journal of the Royal Agricultural Society of England 1877.

<sup>4)</sup> Zeitschrift für analytische Chemie 1877, S. 145—156.



schnittlich 95.5 pCt. (höchstes Resultat 95.7 pCt.) lieferten, so erscheint einer auf diesen Grundlagen beruhende Untersuchung der Butter auf ihre Reinheit kein Hinderniss im Wege zu stehen.

W. Bachmeyer<sup>1)</sup>, der die Angaben Hehner's geprüft, bestätigt dieselben und lobt die Schnelligkeit in der Ausführung der Analyse die diese Methode ermöglicht. Leider stimmen andern Orts ausgeführte Prüfungen der Methode hiermit durchaus nicht überein. Hr. P. Vieth<sup>2)</sup> fand in einer aus Kuhmilch bereiteten Butter als Summe der unlöslichen Fettsäuren Zahlen zwischen 89 und 90.7 pCt. Nach J. Bell schwankt der Gehalt des Butterfettes an diesen Säuren zwischen 85.5—89.8 pCt. Diesen widersprechenden Angaben zufolge kann es nicht als gerechtfertigt erscheinen ohne Weiteres die Hehner'sche Methode in Anwendung zu bringen.

Da an die Versuchsstation des landwirthschaftlichen Vereins für Rheinpreussen die Nothwendigkeit herantrat, eine wirklich exacte Methode der Butteranalyse zu besitzen, so wurde in dem Laboratorium derselben die Hehner'sche Methode einer genauen Prüfung unterzogen. Es wurden zunächst verschiedene Buttersorten nach derselben analysirt und bemerke ich ausdrücklich, dass hierbei genau nach dem von Hehner gemachten Angaben verfahren wurde. Die folgenden Resultate wurden erhalten bei der Analyse eines Produktes, dessen Bezugsquelle sichere Garantie für seine Reinheit bot.

	Reines Butterfett.			
	I.	II.	III.	IV.
Die Butter war bergestellt und frisch untersucht im . . .	89.34	89.45	89.57	89.20 pCt.
	Juni	Juli	August	Novbr.

Diese Zahlen übersteigen die von Hehner angegebene Grenze um ein Beträchtliches und die hier untersuchte thatsächlich reine Butter musste nach demselben als im hohen Grade verfälscht betrachtet werden. So ergibt sich für Analyse 3 eine Beimengung von fremdem Fett von nahezu 26 pCt., die Zahl 87.5 als Norm angenommen, denn

$$\begin{aligned} 89.57 - 87.5 &= 2.07 \\ 95.5 - 87.5 &= 8^3) \\ \frac{2.07 \cdot 100}{8} &= 25.88 \text{ pCt.} \end{aligned}$$

Zwei andere zur Untersuchung eingesandte Sorten von Butter (A und B) lieferten folgende Procentsätze:

A	B
89.1 pCt.	89.5 pCt.
88.8 -	89.6 -

<sup>1)</sup> Dingl. Journal 1877, Octoberheft I, S. 108.

<sup>2)</sup> Fleischmann, Molkezeiwesen S. 587 (Otto Birnbaum, landw. Gewerbe).

<sup>3)</sup> 95.5 pCt. ist der durchschnittliche Gehalt anderer Fette an unlöslichen Säuren.

Aus den oben angeführten Bestimmungen geht hervor, dass die von Hehner angenommene Grenze von 88 pCt. als bedeutend zu niedrig gegriffen erscheint.

Fragen wir nun, ob die hier für reine Butter gefundenen Zahlen mit denen auf dieselbe Weise für Kunstbutter erhaltenen erheblich und zwar so differiren, dass eine Unterscheidung beider Produkte darauf basiren und eine durch Vermischen beider ausgeführte grobe Verfälschung constatirt werden kann, so ergeben die im Folgenden angeführten Analysen sicherlich die Bejahung dieser Frage. Das hier untersuchte ausdrücklich als „Kunstbutter“ declarirte Fabrikat war im Aeusseren von reiner Butter nicht zu unterscheiden, auch liess der Geschmack Nichts zu wünschen übrig, so dass eine Verfälschung mit demselben ohne Weiteres kaum zu beweisen gewesen wäre. Die Analyse von zwei aus verschiedenen Gefässen genommenen Proben ergab folgende Zahlen für die Summe der wasserunlöslichen Fettsäuren:

I.	II.
95.5 pC.	95.1 pCt.

Schliesslich wurden eine Anzahl anderer Fette nach der Hehner'schen Methode analysirt und zeigte sich hierbei ganz entsprechend der Hehner'schen Angabe ein bedeutender und ziemlich constanter Unterschied in der Zusammensetzung dieser und des reinen Butterfettes. Es wurden gefunden in reinem Schweinefett als Summe der in Wasser unlöslichen Säuren:

I.	II.
95.8 pCt.	95.5 pCt.

Ricinusöl lieferte 95.90 pCt. — Es ist hierbei zu bemerken, dass die Analyse der Oele eine besondere Sorgfalt erfordert, da die hier resultirenden Säuren oder Säuregemische nicht krystallisiren, sondern flüssig bleiben und zuletzt leicht mit durch das Filter gehen.

Nicht uninteressant ist die Uebereinstimmung der Zusammensetzung des Menschenfettes mit den übrigen Thierfetten. Von Fleisch befreites Fett einer vollständig frischen weiblichen Leiche (die Person war plötzlich ohne vorhergehende Krankheit gestorben) wurde auf dem Wasserbade angeschmolzen, durch Decantiren von der geringen Menge anhaftenden Wassers befreit und durch ein trocknes Filter filtrirt. Das schwach gelbliche und vollkommen geruchlose Fett enthielt an wasserunlöslichen Fettsäuren:

I.	II.
95.4 pCt.	95.2 pCt.

Es sei noch bemerkt, dass die Temperatur, bei welcher das Trocknen der erhaltenen Fettsäuren geschieht nicht ohne Wichtigkeit ist. Trocknet man bei 100 oder 110°, so findet nach einiger Zeit Gewichtszunahme statt. Es wurden auf diese Weise stets höhere Zahlen erhalten, als wenn das Austrocknen bei 90° vorgenommen wurde.

Die fast immer auftretenden Differenzen von 0.1—0.3 pCt. bei der Analyse ein und desselben Fettes, lassen sich wegen der Leichtigkeit, mit welcher die Fettsäuren sich während des Trocknens oxydiren, nicht vermeiden. Uebrigens ist eine absolut genaue Bestimmung der wasserunlöslichen Fettsäuren auch nicht Zweck der Methode; die Methode bezweckt nur die Constatirung der Reinheit oder Verfälschung einer Waare.

Als Resultat des Vorstehenden glaubt der Verfasser betrachten zu dürfen, dass

1) eine Unterscheidung echter von gefälschter Butter nach der Hehner'schen Methode ausführbar, dass jedoch

2) eine Butter erst dann als verfälscht zu betrachten ist, wenn ihr Gehalt an in Wasser unlöslichen Fettsäuren einen solchen von 90 pCt. überschreitet.

635. Leo Liebermann: Bemerkungen über die Abhandlung des Hrn. C. Kosmann: *Études sur la glycérine, la cellulose et la gomme. Transformation de la glycérine en glucose*<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 7. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Seit langer Zeit habe ich mich fruchtlos bemüht, Glycerin in Zucker überzuführen. Um so mehr überraschte mich daher die Mittheilung Kosmann's, dem dies mit den einfachsten Mitteln gelungen sein sollte. Die Wichtigkeit des Gegenstandes erfordert es, dass diese offenbar auf Irrthümern beruhende Angabe sofort berichtigt werde.

Zu diesem Zwecke will ich die bezüglichlichen Experimente Kosmann's der Reihe nach durchgehen.

1) Kosmann brachte Schweinefett in Wasser, stellte Eisenblechstücke hinein und erwärmte das Ganze auf 60—70°. Nach 15 Tagen wurde das Wasser von den Fettsubstanzen durch Filtration getrennt. Dieses wässrige Filtrat reducirte nun alkalische Kupferlösung, woraus Kosmann den Schluss zieht, dass sich aus dem Glycerin der mittlerweile zersetzten Fette, Glycose gebildet habe.

Nun ist es klar, dass die vorhandenen freien Fettsäuren etwas metallisches Eisen lösen werden und dass mithin die Flüssigkeit Eisenoxydulsalze enthalten wird. Es ist aber schon lange bekannt, dass Eisenoxydulsalze Kupferoxyd reduciren. Dies geschieht meistens schon in der Kälte, wovon man sich bei dem hierzu sehr geeigneten schwefelsauren Eisenoxydulammoniak leicht überzeugen kann.

Kosmann's reducirende Substanz war daher in diesem Falle wahrscheinlich ein Eisenoxydulsalz und keine Glycose.

<sup>1)</sup> Bulletin de la Soc. chimique. Paris, t. XXVIII, p. 246.

2) Kosmann stellte 4 Stücke Eisenblech in eine Lösung von reinem (?) Glycerin und überliess sie der Einwirkung von Luft und Licht. Nach 3 Tagen war ein Theil des Glycerins in Glycose verwandelt. Nach 12 Tagen wurde vom ausgeschiedenen Eisenoxydhydrat abfiltrirt, das Filtrat verdunstet und der syrupöse Rückstand erwies sich als ein Gemisch von Glycerin und  $\frac{1}{10}$  Glycose, welche letztere mit Fehling'sche Lösung bestimmt wurde.

Bei diesem Experiment stellt sich die Sache nun so:

Während der langen Versuchsdauer hatte das metallische Eisen unter Einwirkung der Luft, der Feuchtigkeit, der Kohlensäure und des Ammoniaks, genügend Gelegenheit zu rosten. Dieser Rost besteht bekanntlich aus Eisenoxyoxydulhydrat und -carbonat mit etwas Ammoniak. Man kann sich nun leicht überzeugen, dass auch schon wässriges Glycerin Eisenoxyd- und Eisenoxydulhydrat in nicht unerheblicher Menge zu lösen vermag, wenn man eine glycerinhaltige, wässrige Lösung eines schon oxydhaltigen Eisenvitriols mit einem Alkali fällt, abfiltrirt und das Filtrat auf Eisen untersucht.

Der Kupferoxyd reducirende, syrupöse Rückstand Kosmann's war daher wahrscheinlich Glycerin, welches Eisenoxydul enthielt.

3) Eine wässrige Glycerinlösung wurde mit etwas übermangansaurem Kali versetzt. Nach 5 Minuten setzte sich schwarzes Manganoxyd ab und die Flüssigkeit enthielt nun viel Glycose. Die Bildung von Glycose geschieht nur in der Kälte. Kosmann wollte die Reaction durch Kochen beschleunigen, erhielt aber dann keinen Zucker mehr, sondern nur höhere Oxydationsprodukte des Glycerins (Ameisensäure).

Die reducirende Substanz ist nun auch hier nicht Glycose, sondern eine niedere Oxydationsstufe des Mangans, die Kupferoxyd gleichfalls zu oxydiren vermag. Entfernt man nämlich aus der Flüssigkeit sämtliches Mangan auf irgend eine Weise, so reducirt sie nicht mehr. Darum konnte auch Kosmann nach dem Aufkochen keine Glycose nachweisen. Er hatte das Glycerin vollständig oxydirt und alles Mangan als schwarzes Oxyd abgeschieden. Man kann sich übrigens leicht überzeugen, dass z. B. schwefelsaures Mangan Fehling'sche Lösung ebenso energisch reducirt wie Zucker.

Beim Wiederholen des Kosmann'schen Versuch's fiel mir übrigens sofort auf, dass die energisch reducirende Lösung kein Drehungsvermögen für polarisirtes Licht besass.

4) Glycerin wurde mit einer Lösung von zweifach chromsaurem Kali versetzt und dann Schwefelsäure zugegeben. Die Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt; sie liess Chromoxyd fallen. Nach dem Verdunsten und Ausziehen mit Alkohol erhält man in Alkohol lösliche Glycose.

Nun will ich vor allem bemerken, das Chromoxyd ebenfalls die Fähigkeit besitzt Fehling'sche Lösung zu reduciren. Eine Lösung von Chromalaun z. B. zeigt dies recht prompt, wenn auch nicht so stark wie Traubenzucker. Weiter ist zu erwähnen, dass Chromoxydhydrat, ähnlich wie Eisenoxydulhydrat, in Glycerin ziemlich löslich ist.

Nun haben beim Experiment Kosmann's wahrscheinlich beide Fälle concurrirt, denn er sagt nicht, dass er alles Chrom ausgefällt hat, sondern nur dass die Flüssigkeit neutralisirt wurde. Der Verdunstungsrückstand war also höchst wahrscheinlich Glycerin, welches Chromoxyd enthielt (denn Glycerin lässt sich doch nicht einfach verdunsten) und beide gingen dann in Alkohol über.

Ich möchte nun noch wenig Gewicht darauf legen, dass Kosmann am Schluss seiner Mittheilung über Glycerin kurz angiebt, seine aus Glycerin erhaltene Zuckerarten seien mit Hilfe von Hefe gähungsfähig. Ich glaube, es dürfte hier eine Verwechslung mit dem nicht getrennten Glycerin vorliegen, welches, nach Redtenbacher, bei Behandlung mit Hefe unter Entwicklung von Gasblasen, Metacetsäure liefert.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass das Verhalten der niederen Oxydationsstufen der Metalle gegen alkalische Kupferlösung, bei Untersuchung des Harns auf Zucker, zur Vorsicht mahnt, weil namentlich Eisensalze in der Medicin vielfach Verwendung finden.

Innsbruck, med.-chem. Laboratorium.

#### 586. J. Barsylowsky: Ueber das Metaazotoluol.

(Eingegangen am 7. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Schon seit langer Zeit sind alle drei nach der Theorie Kekulé's möglichen Nitrotoluole bekannt. Die diesen letzteren entsprechenden Azoverbindungen wurden nur aus Ortho- und Paranitrotoluol erhalten.

Orthoazotoluol (schmilzt bei 137°) haben zuerst Jaworsky<sup>1)</sup> und Werigo<sup>2)</sup> durch Behandlung einer Mischung von Ortho- und Paranitrotoluol mit Natriumamalgam dargestellt. Später wurde dasselbe Azotoluol von Petriew<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Natriumamalgam auf reines Orthonitrotoluol bereitet.

Paraazotoluol (schmilzt bei 144°) wurde von Melms<sup>4)</sup> und

<sup>1)</sup> Bull. de l'Acad. de St. Petersburg. T. VIII, S. 170.

<sup>2)</sup> Ib. S. 310.

<sup>3)</sup> Zeitschrift für Chemie, N. F. VI, 264; diese Berichte VI, 557.

<sup>4)</sup> Diese Berichte III, 550.

Petrie <sup>1)</sup> aus Paranitrotoluol durch dieselbe Reaction (Einwirkung von Natriumamalgam) und auch von mir <sup>2)</sup> aus Paratoluidin bei Oxydation desselben mittelst einer Lösung von  $\text{KMnO}_4$  erhalten.

Es war nun Metaazotoluol unbekannt geblieben. Jetzt habe ich letzteres aus Metanitrotoluol durch Einwirkung von Natriumamalgam oder besser von Zinkstaub und Aetzkali in alkoholischer Lösung dargestellt. Metanitrotoluol war aus Paratoluidin nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg <sup>3)</sup> mittelst der Diazverbindung bereitet worden. Es verwandelt sich sehr schnell in Metaazotoluol  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$  bei Behandlung mit Zinkstaub und Aetzkali in alkoholischer Lösung. Das so erhaltene Metaazotoluol löst sich sehr gut in Alkohol und krystallisirt aus diesem in schönen, losen, orangeröthen, grossen Krystallen, die dem Ansehen nach denen des Azobenzols sehr ähnlich sind; es schmilzt bei  $54^\circ$ . Die Analyse gab folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet nach
	I.	II.	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$ .
C	79.94 pCt.	80.25 pCt.	80.00 pCt.
H	7.14 -	8.06 -	6.66 -

Damit ist also die Reihe der isomeren Azotoluole beendet. — Der Azokörper mit dem Schmelzpunkt  $244^\circ$ — $245^\circ$ , (von derselben Zusammensetzung wie Azotoluol), welchen ich früher <sup>4)</sup> aus Paratoluidin durch Oxydation mittelst einer Lösung von  $\text{KMnO}_4$  oder besser Ferridcyankalium und Aetzkali erhalten habe, muss folglich ein grösseres Molekulargewicht und eine zusammengesetztere Constitution haben <sup>5)</sup>.

Jetzt nähert sich meine Untersuchung der Abkömmlinge dieses letzteren Azokörpers, wie auch der des Metaazotoluols ihrem Ende. Ich besitze nun eine genügende Menge von Metatoluidin und habe ich die Absicht auch mit diesem die Oxydationsreaction auszuführen und die Produkte dieser Reaction ebenso wie ich dies schon beim Paratoluidin und Orthotoluidin gethan habe, zu untersuchen.

Ich mache diese kurze Mittheilung, da die Herren Anschütz und Schultz <sup>6)</sup> die Absicht haben, die Einwirkung der Oxydationsmittel auf Natrium- und Kaliumverbindungen der aromatischen Amine zu untersuchen.

Kiew, 19. November 1877.  
1. December

Laboratorium des Hrn. Prof. Alexeyeff.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 556.

<sup>2)</sup> Ebend. VI, 1209.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. u. Pharm. 156, 83.

<sup>4)</sup> Diese Berichte VI, 1209 und VIII, 695.

<sup>5)</sup> Diesem Körper habe ich damals vorläufig die Molekularformel  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$  gegeben.

<sup>6)</sup> Diese Berichte X, 1804.

537. Alex. Naumann: Ueber eine neue Methode der Molekulargewichtsbestimmung.

(Eingegangen am 6. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Bei der Destillation von mit Wasser nicht mischbaren Substanzen durch eingeleiteten Wasserdampf stehen bei constanter Siedetemperatur die Bestandtheile des Destillats in einem constanten Mengenverhältniss, wie ich <sup>1)</sup> jüngst an neun verschiedenartigen Beispielen nachgewiesen habe. Es lag nahe, eine Beziehung zu suchen zwischen den in Molekulargewichten ausgedrückten Bestandtheilen des Destillats und den Dampfspannungen derselben bei der im Dampfgemenge gemessenen Siedetemperatur, da nach der mechanischen Gastheorie unter sonst gleichen Verhältnissen die Dampfspannung von der Anzahl der Moleküle abhängt, welche sich im Gaszustande befinden. Es hat sich nun, wie die nachfolgende Tabelle lehrt, in allen untersuchten Fällen ergeben, dass das in den bekannten, aus der normalen Dampfdichte abgeleiteten, Molekulargewichten ausgedrückte Mengenverhältniss der beiden überdestillirenden Bestandtheile gleich ist dem Verhältniss der Dampfspannungen der beiden Gemengtheile bei der im Dampfgemenge gemessenen Siedetemperatur. Bezeichnet  $g$  das Gewicht des einen Bestandtheils des Destillats,  $m$  sein Molekulargewicht und  $p$  seine Dampfspannung bei der Siedetemperatur  $t$  des Gemenges unter dem Barometerstand  $b$ ; ferner  $G$  das Gewicht des anderen Bestandtheils des Destillats,  $M$  sein Molekulargewicht und  $P$  seine Dampfspannung ebenfalls bei der im Dampfgemenge gemessenen Siedetemperatur, so ist

$$1) \quad \frac{\frac{g}{m}}{\frac{G}{M}} = \frac{p}{P}.$$

Die nachfolgende Zusammenstellung giebt für jedes Gemenge die Mittelwerthe aus den früher mitgetheilten einzelnen Beobachtungen. Die beiden letzten Columnen belegen das ausgesprochene Gesetz. Die zur Berechnung der Werthe der letzten Columnen benutzten Dampfspannungen sind theils den Beobachtungen von Regnault entnommen, nämlich für Wasser <sup>2)</sup>, Benzol <sup>3)</sup>, Terpentinöl <sup>4)</sup>, Kohlenstofftetrachlorid <sup>5)</sup> und Aethylbromid <sup>6)</sup>; theils liegen ihnen eigene Bestimmungen zu Grunde, über die ich demnächst berichten werde, nämlich für Toluol, Nitrobenzol, Aethylbenzoat und Naphtalin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1421, 1819, 2014.

<sup>2)</sup> Mémoires de l'académie 1847, XXI, 624 bis 638.

<sup>3)</sup> Daselbat 1862, XXVI, 423.

<sup>4)</sup> Desgl. 501.

<sup>5)</sup> Desgl. 434.

<sup>6)</sup> Desgl. 458.

## Destillation durch eingeleiteten Wasserdampf.

Substanz	Molekular- formel	Spezifisches Gewicht	Siedetemperatur			Barometer- stand (corr.) Mm.	Mengenverhältnis in Molekularge- wichten d. Wassers zur Substanz im Destillat $\frac{z}{m} : \frac{O}{M}$	Verhältnis der Dampfspannung d. Wassers zu derje- nigen d. Flüssigkeit bei der Dampf- gemengtemperatur $\mu : p$
			der Substanz für sich (uncorr.)	des Flüssig- keitsge- menges	des Dampf- gemenges			
Benzol . . . . .	$C_6H_6$	0.8773	79.5°	68.5°	69.1°	742	0.41	0.42
Tolnol . . . . .	$C_7H_8$	0.8657	108.5	82.4	84	752	1.27	1.26
Terpentinöl . . . . .	$C_{10}H_{16}$	0.8827	160	93.2	94.8	745.5	6.6	5.83
Kohlenstofftetrachlorid . . . . .	$CCl_4$	1.599	76.1	65.7	66.7	747	0.36	0.36
Nitrobenzol . . . . .	$C_6H_5NO_2$	1.2060	208	98.6	99	753	38.5	33.3
Aethylbromid . . . . .	$C_2H_5Br$	1.4069	72	37	37	741	0.064	0.065
Aethylbenzoat . . . . .	$C_9H_9O_2$	1.048	213	98.7	99.1	751	49.91	45.99
Naphtalin . . . . .	$C_{10}H_8$	—	218	97.4	98.8	750	38.98	36.4



Aus Gleichung 1 folgt, wenn das Molekulargewicht  $M$  gesucht wird:

$$2) \quad M = \frac{m G p}{g P}.$$

Ist der eine Körper Wasser, so ist  $m = 18$ ,  $p$  aus der Tabelle der Wasserdampfspannungen von Regnault<sup>1)</sup> zu ersehen,  $g$  und  $G$  sind die im Destillat bestimmten Gewichtsmengen von Wasser und dem fraglichen Körper, ferner ist  $P = b - p$ .

So z. B. sei das Molekulargewicht des Naphtalins nach der Methode der Destillation im Wasserdampf zu bestimmen. Es gingen über 49.4 Gr. Wasser und 8.9 Gr. Naphtalin bei 98.2° (corr.) und einem Barometerstand von 733 Mm. (corr.). Bei  $t = 98.2^\circ$  ist die Wasserdampfspannung  $p = 712.4$  Mm., daher die Naphtalindampfspannung  $P = b - p = 733 - 712.4 = 20.6$  Mm.; das Molekulargewicht des Wassers ist  $m = 18$ . Setzt man diese Werthe in die Gleichung 2, so hat man für das Molekulargewicht des Naphtalins

$$M = \frac{18 \cdot 8.9 \cdot 712.4}{49.4 \cdot 20.6} = 113.$$

Der Formel  $C_{10}H_8$  entspricht das Molekulargewicht 128. Die gefundene Zahl 113 lässt keinen Zweifel darüber, dass 128 und nicht etwa das Doppelte dieser Zahl als das Molekulargewicht des Naphtalins zu betrachten ist. Die von mir<sup>2)</sup> seinerzeit direct beobachtete Dampfspannung des Naphtalins beträgt für die obige Temperatur gegen 20 Mm., würde also das gleiche Resultat ergeben wie die aus dem obigen Destillationsversuch selbst abgeleitete von 20.6 Mm. — Bei der Versuchstemperatur von gegen 100° wäre die Dampfdichtebestimmung des Naphtalins nach dem Hofmann'schen Verfahren absolut unausführbar, da wegen der niedrigen Spannung des Dampfes selbst unter den sonst günstigsten Verhältnissen kaum einige Zehntelmilligramme Substanz angewandt werden dürften.

Durch vorstehende Mittheilung wollte ich die Methode der Molekulargewichtsbestimmung durch Destillation oder Sublimation in indifferenten Dämpfen oder Gasen begründen und die Art ihrer Anwendung zunächst an einem Körper von schon bekanntem Molekulargewicht demonstrieren. Besitzt ein ohne Zersetzung nicht siedender Körper bei irgend welchen Temperaturen eine Dampfspannung von nur wenigen Millimetern, so wird sich wohl in den meisten Fällen eine andere innerhalb dieser Temperaturen siedende Substanz finden lassen, in welcher der fragliche Körper sich nicht löst und in deren Dampf dann die Verflüchtigung stattfindet, wonach in der dargelegten Weise das Molekulargewicht erschlossen

<sup>1)</sup> Mémoires de l'Académie 1847, XXI, 624 bis 633.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IV, 647.

wird. Bei höherem Druck überhitzter Wasserdampf möchte in vielen Fällen sich als zweckmässig erweisen. So z. B. geht Anthrachinon bei 100° mit Wasserdämpfen im constanten Mengenverhältnisse von 0.20 Gr. Anthrachinon auf 100 Gr. Wasser über. Die Dampfspannung desselben ist aber zu gering, um sich anderweitig genau genug bestimmen zu lassen. Sie berechnet sich gerade nach dem erwähnten Mengenverhältnisse und dem schon bekannten Molekulargewicht unter Anwendung der Gleichung 1 zu 0.13 Mm. Es müsste also für Anthrachinon und ihm in fraglicher Hinsicht ähnliche Körper eine höhere Temperatur erzeugt werden. In anderen Fällen, wie etwa bei Alizarin, wäre Sublimation im Quecksilberdampf, gebotenen Falls bei erniedrigtem Druck, zu erproben. Voraussichtlich lassen sich auch im Gasstrom betreffende Bestimmungen ausführen, wenn ebenfalls auf vollständige Sättigung des angewandten und zu messenden Gases mit dem fraglichen Körper bei geeigneter Temperatur Bedacht genommen wird.

In angedeuteter Richtung gedenke ich weitere Versuche anzustellen, insbesondere zur Ausfüllung noch vorhandener Lücken in der Molekulargewichtsbestimmung. Ferner beabsichtige ich die Brauchbarkeit des beschriebenen Verfahrens für Ermittlung der Abhängigkeit der molekularen Constitution der Dämpfe von der Temperatur zu prüfen, z. B. für Schwefel oder für Essigsäure, deren abnorme Dampfdichte, wie ich<sup>1)</sup> früher nachgewiesen habe, durch die Beimengung complicirter Essigsäuremoleküle mitbewirkt wird. Vorversuche mit Quecksilber, dessen Gasmolekül wenigstens bei den bis jetzt angewandten höheren Temperaturen einatomig ist, deuten auf die Möglichkeit der Ermittlung seines Moleküls bei niederen Temperaturen.

Ueberhaupt liegt die Bedeutung des durch die eingangs angeführten Untersuchungen über Destillation mit Wasser nicht mischbarer Körper durch eingeleiteten Wasserdampf angebahnten und hier näher dargelegten Verfahrens der Molekulargewichtsbestimmung vorwiegend darin, dass es da einzutreten verspricht, wo die bekannten Methoden im Stich lassen.

Giessen, 4. December 1877.

538. Carl Hell u. O. Mühlhäuser: Ueber eine krystallisirte Verbindung des Broms mit Essigsäurehydrat — Essigsäuredibromid. — (Eingegangen am 10. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Unter den chemischen Verbindungen, welche wegen den wichtigen theoretischen Folgerungen, die sich für die Affinitätslehre daran knüpfen, schon seit längerer Zeit das Interesse der Chemiker in immer

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 702.

höherem Grade erregen, nehmen diejenigen eine hervorragende Stelle ein, die durch directe Vereinigung scheinbar gesättigter Molekeln entstehen und die man daher als sogenannte „molekulare“ von den eigentlichen „atomistischen“ Verbindungen zu unterscheiden pflegt. Wenn nun auch in der richtigen Erwägung, dass beim Zustandekommen solcher meistens durch eine geringere Beständigkeit ausgezeichneten Additionsprodukte wohl dieselben chemischen Kräfte wie bei der Bildung der beständigeren wirksam sein werden, eine solche Unterscheidung am Ende nicht ganz gerechtfertigt erscheint und man deshalb immer mehr und mehr bestrebt ist, für viele derartigen Verbindungen oft durch Vermehrung der in den Atom angenommenen Valenzen eine atomistische Constitution zu begründen, so sind nichts desto weniger eine Reihe von Verbindungen bekannt, für welche, wenn man nicht auf zu gewagte Hypothesen gerathen will, die Aufstellung einer atomistischen Constitutionsformel unmöglich erscheint. Zu den letzteren gehören, abgesehen von den Verbindungen des Krystallwassers und ähnlichen, manche Verbindung der Halogene, von denen wir nur die interessante von Schützenberger erhaltene Verbindung des Broms mit Aether ( $C_4 H_{10} O$ )<sub>2</sub> Br<sub>6</sub> anführen wollen.

Es ist uns nun gelungen, bei Versuchen, welche wir zur Feststellung der Bildungsverhältnisse der Monobromessigsäure anstellten, eine krystallisirte aus gleichen Molekulargewichten Brom und Essigsäure bestehende Verbindung zu erhalten, die wir gleichfalls zu Verbindungen der letzteren Kategorien zu rechnen geneigt sind, und die namentlich, was ihre Entstehungsart anbelangt, so viel des Interessanten und Räthselhaften darbietet, dass eine kurze Mittheilung unsrer Versuche wohl am Platze sein dürfte.

Wir erhielten den neuen Körper zufällig, als wir einmal in Ermangelung von käuflichem Brom die Essigsäure mit einem Brom zusammenbrachten, welches in früheren Jahren im hiesigen Laboratorium aus Bromrückständen abgeschieden worden war. Da die Mischung mit der Essigsäure auffallend durchsichtig erschien, so wurde auf eine Verunreinigung des Broms geschlossen und bei näherer Untersuchung ergab sich denn auch, dass es stark mit Schwefelkohlenstoff versetzt war. Bei der Anwendung eines solchen Broms zeigte sich nun immer die auffallende Erscheinung, die wir bei Anwendung von reinem Brom niemals beobachten konnten, dass sich nach längerem Stehen in der Mischung lange, nadelförmige Krystalle zu bilden begannen, welche rasch zunahmen, bis beinahe die ganze Flüssigkeit darin verwandelt war. Auch als wir einen Theil der flüssigen Mischung der Destillation unterwarfen, wurde in der Kühlröhre die Abscheidung eines krystallisirten Körpers bemerkt und beim Erkalten erstarrte der Retorteninhalte zu einer aus dicken Prismen oder Tafeln bestehenden Krystallmasse. Trotz ihres verschiedenen Aussehens erwiesen sich die beider-

lei Krystalle gleich zusammengesetzt, und auch in ihren sonstigen Eigenschaften als identisch.

Zur näheren Untersuchung wurden sowohl die nadelförmigen, als auch die dicken, prismatischen Krystalle auf ein Filter gebracht und die Mutterlauge zum grössten Theil durch Absaugen entfernt, was wegen der ansserordentlichen Zerfliesslichkeit der Krystalle vor der Feuchtigkeit der Luft geschützt vorgenommen werden muss. Nachdem die Krystalle durch längeres Verweilen in einem mit Aetzkalk gefüllten Exsiccator vollkommen getrocknet und von etwa noch anhängender Mutterlauge befreit waren, wurden sie analysirt, wobei sich ihre Zusammensetzung  $C_2 H_4 O_2 \cdot Br_2$  ergab, wie folgende Zahlen be- weisen.

	Gefunden wurden für nadelförmige Krystalle	für prismatische Krystalle	$C_2 H_4 O_2 \cdot Br_2$ verlangt
C	10.40	10.75	10.91
H	2.12	1.89	1.82
Br	73.22	72.84	72.72.

Ausserdem wurde noch die mit dem Brom verbundene Menge Essigsäure in der Weise ermittelt, dass man eine abgewogene Quantität der Krystalle durch Wasser zersetzte, das abgeschiedene Brom mit saurem schwefligsauren Natron entfärbte, den Ueberschuss der schwefligen Säure durch Digeriren mit etwas Bleioxyd und Bleihyperoxyd entfernte und nun das Ganze mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, so lange der Destillation unterwarf, als noch das Destillat merkbar sauer reagirte. Wir haben uns dabei durch Zusatz einiger Tropfen Silbernitratlösung überzeugt, dass bei diesem Verfahren keine Spur von Bromwasserstoffsäure in das Destillat überging.

2.155 Gr. Substanz in dieser Weise behandelt, gaben Destillate, welche beim Titiren mit Normalnatronlauge folgende Anzahl von Cc. verbrauchten:

1.	Destillat (ca. 80 Cc.)	verbrauchten	2.5 Cc.
2.	- - 50 -	-	1.8 -
3.	- - 100 -	-	2.6 -
4.	- - 100 -	-	1.9 -
5.	- - 100 -	-	0.2 -
6.	- fast bis zur Trockne destillirt		0.2 -

im Ganzen verbraucht 9.2 Cc.,

was einer Menge von 0.552 Gr. Essigsäure entspricht, die obigen 2.155 Gr. enthalten berechnet 0.586 Gr. Essigsäure, eine Uebereinstimmung, die bei der dieser Methode stets anhaftenden Ungenauigkeit sicher als genügend angesehen werden darf. Wir haben uns ferner überzeugt, dass die Verbindung vollkommen frei von Schwefel ist, und dass somit der Schwefelkohlenstoff, wenn er auch eine nöthwendige

Rolle bei der Bildung dieser Verbindung zu spielen scheint, sich doch nicht, wie wir anfänglich vermutheten, an der Zusammensetzung des Körpers betheilligt.

Das Essigsäuredibromid stellt entweder orangerothe, feine, büschelförmig vereinigte Nadeln, oder morgenrothe, dicke und häufig sehr deutlich ausgebildete, prismatische Krystalle dar, welche, wie es scheint, gegenseitig in einander übergeführt werden können. Die erstere Form der Krystalle haben wir immer bei ihrer ersten Bildung aus der Bromessigsäuremischung beobachtet; sie entsteht ferner beim Erstarren der geschmolzenen Verbindung, wobei sich sehr häufig ganz hellgelbe, fast farblose Nadeln, wie ein Sublimat, an den Wänden des Gefässes oberhalb der geschmolzenen Masse ansetzen. In die letzte Form wandeln sich die nadelförmigen Krystalle nach und nach beim längeren Stehen oder rascher beim Durcheinanderrühren mit einem Glasstab um. Doch ist dieses nur der Fall, wenn noch Mutterlauge zugegen ist. Die getrockneten Krystalle haben, so lange wir es bis jetzt beobachten konnten, ihre eigenthümliche Form unverändert bewahrt. Sie schmelzen zwischen 36—37°, ihr Geruch ist stechend, greift die Athmungsorgane heftig an und reizt die Augen zu Thränen; ist jedoch nicht so intensiv und nachhaltend in seiner Wirkung, wie der des reinen Broms. Die Krystalle sind ausserordentlich hygroskopisch; an die Luft gebracht zerfliessen sie fast augenblicklich zu einer rothen Flüssigkeit, welche beim Verdunsten Brom verliert und ein farbloses, nach Essigsäure riechendes Liquidum hinterlässt. In mehr Wasser lösen sie sich unter Abscheidung von Brom und starker Kälteerzeugung auf. Auch in Alkohol, Aether, Benzol und überschüssigem Eisessig sind sie leicht löslich, jedoch nicht ohne allmählig Bromsubstitutionsprodukte dieser Körper zu bilden, was besonders beim gelinden Erwärmen leicht eintritt, wie man an der lebhafteren Bromwasserstoffentwicklung erkennen kann. In Chloroform und Schwefelkohlenstoff sind sie unverändert, in letzterem verhältnissmässig schwer löslich und krystallisiren aus der heiss gesättigten Lösung entweder schon beim Erkalten auf die gewöhnliche Temperatur wie beim Schwefelkohlenstoff, oder beim Einstellen in eine Kältemischung wie beim Chloroform, wieder heraus.

Erwähnenswerth ist namentlich ihr Verhalten gegen die Wärme. Im zugeschmolzenen Schenkelrohr vorsichtig und nicht zu weit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, scheinen sie langsam in feinen Nadeln zu sublimiren; im Wasserbad erhitzt, findet eine unvollständige Dissociation statt, es bilden sich braunrothe Dämpfe und in dem abgekühlten Schenkel sammelt sich eine kleine Menge Brom an, der Rückstand in dem andern Schenkel erstarrt jedoch beim Abkühlen wieder vollständig; über freiem Feuer erhitzt, nimmt die Dissociation rasch zu, man erhält ein dunkelroth gefärbtes Destillat, während der nicht mehr erstarrende Rückstand nur schwach gefärbt erscheint. Gleichzeitig

findet aber auch die Bildung von  $\text{BrH}$  und Bromessigsäure statt, und nach zwei bis dreimaligem Zurückgiessen und Wiederdestilliren hat sich diese Umwandlung vollständig vollzogen.

Wir haben ferner über die Bildung dieser interessanten Verbindung ausführlichere Beobachtungen angestellt und sind dabei zu ganz eigenthümlichen Ergebnissen gelangt. Brom und Essigsäure wirken im reinen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht auf einander ein. Man kann die Mischung gleicher Molekulargewichte Brom und Essigsäure wochen- und monatelang stehen lassen, ohne dass irgend welche Einwirkung bemerkbar wäre. Bringt man jedoch zu dieser Mischung etwas Schwefelkohlenstoff, so tritt bald eine sehr fühlbare Wärmeentwicklung ein, und nach einiger Zeit, gewöhnlich schon nach einer Stunde, beginnen sich die erwähnten, nadelförmigen Krystalle auszuscheiden. Es ist höchst merkwürdig, wie wenig Schwefelkohlenstoff genügt, um die Verbindung der Essigsäure mit dem Brom einzuleiten. Bei einem Versuch mit 20 Gr. Eisessig und 54 Gr. Brom reichten 10 Tropfen Schwefelkohlenstoff hin, um die Erwärmung hervorzurufen und nach Verlauf einer Stunde die Mischung zum völligen Erstarren zu bringen.

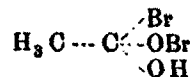
Bei einem zweiten Versuch, welchen wir mit der Hälfte der oben angegebenen Menge anstellten, wurden nur 2 Tropfen Schwefelkohlenstoff angewandt. Auch hier konnte die Erwärmung deutlich wahrgenommen werden, die Bildung der Krystalle erfolgte jedoch nicht so rasch, sondern erst nach 24 Stunden; auch war nicht die ganze Mischung erstarrt, sondern der grössere Theil noch flüssig geblieben, was beweist, dass die Menge des Schwefelkohlenstoffs, wenn auch sehr gering, doch eine gewisse Grenze nach unten hin nicht überschreiten darf, soll derselbe nicht seine Wirkung verlieren. Wird eine grössere Menge Schwefelkohlenstoff angewandt, so erstarrt die Mischung gleichfalls nicht vollständig, sondern es bleibt eine dunkel gefärbte Mutterlauge zurück, welche jedoch wesentlich nur aus dem überschüssig zugesetzten bromhaltenden Schwefelkohlenstoff besteht.

Es geht aus diesen synthetischen Versuchen, wie aus den Ergebnissen der Analyse hervor, dass der Schwefelkohlenstoff nur durch seine Gegenwart wirkt und dass die Bildung des Essigsäuredibromids unter dem Einfluss jener geheimnissvollen, und noch heute unerklärlichen Ursachen zu Stande kommt, welche wir unter dem Namen der Contact- oder katalytischen Wirkung zusammenfassen.

Versuche, welche wir anstellten, um zu erfahren, ob auch noch andere Körper, namentlich andere Kohlenstoffverbindungen in dieser Weise katalytisch zu wirken vermöchten, haben bis jetzt zu keinem Resultat geführt. Wir haben Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff mit der Bromessigsäuremischung zusammengebracht ohne jedoch Erwär-

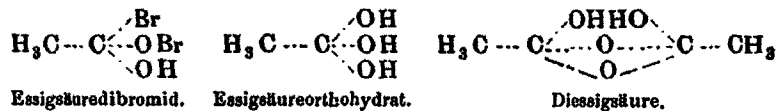
mung und Ausscheidung von Krystallen wahrzunehmen; wir haben ferner versucht, ob nicht das Hineinwerfen eines fertig gebildeten Krystalls die Verbindung entstehen lässt, allein vergebens. Dagegen findet, sowie nur wenig Schwefelkohlenstoff, der selbst mit viel Chloroform versetzten Mischung zugesetzt wird, eine merkbare Erwärmung statt, ein Beweis, dass auch in dieser verdünnten Mischung die Verbindung gebildet wird, wenn sie sich auch wegen ihrer Löslichkeit in Chloroform nicht in fester Form auszuscheiden vermag.

Was die Constitution dieser Verbindung anbelangt, so sind hier zwei Fälle in Betracht zu ziehen. Entweder ist dieselbe eine molekulare, dann ist ihre Zusammensetzung ohne weiteres klar, oder sie ist eine atomistische, dann erscheint als Constitutionsformel nur folgende



möglich.

Wenn wir auch der ersteren Auffungsweise vorderhand den Vorzug einräumen, so darf letztere doch nicht ganz unberücksichtigt bleiben und wird auch bei tieferer Ueberlegung nicht so unwahrscheinlich gefunden als es vielleicht auf den ersten Anblick erscheint. Wir haben in der Carboxylgruppe dieselbe ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom enthaltende Gruppe, wie in den Aldehyden und Ketonen und wie wir die bei diesen Körperklassen auftretenden zahlreichen Additions- und Polymerisationsprodukte in atomistischer Weise auffassen, dürfte dies auch bei den Carbonsäuren zulässig sein. Dass hier die Additionsprodukte weniger zahlreich und nicht so beständig sind wie bei den Aldehyden und Ketonen kann nicht als überzeugender Beweis gegen dieselbe geltend gemacht werden, denn das Vorhandensein der Hydroxylgruppe an der Stelle des Wasserstoffs wie bei den Aldehyden oder eines Kohlenwasserstoffradicals, wie bei den Ketonen erscheint genügend, um die leichtere Zersetzbarkeit und damit im Zusammenhang die schwierigere Bildungsweise zu erklären. Darnach erscheint die Art der Zusammensetzung unseres Additionsproduktes analog mit dem Orthohydrat der Essigsäure, mit der Butteressigsäure, Diessigsäure und anderen Verbindungen, für welche schon öfters eine atomistische Auffassung der Constitution versucht worden ist, z. B.



Wir sind gegenwärtig damit beschäftigt, zu versuchen, ob auch die Essigsäureester, die Substitutionsprodukte der Essigsäure, sowie andere Fettsäuren in analoger Weise sich mit Brom zu vereinigen

vermögen. Wir haben ferner im Sinne zu versuchen, ob auch Chlor und Jod ähnliche Additionsprodukte liefert und hoffen über die dabei erhaltenen Resultate demnächst weitere Mittheilung machen zu können.

Stuttgart, chem. Laborat. d. Polytechnikums, November 1877.

**539. Carl Jehn: Ueber Werthbestimmung des Essigs.**

(Eingegangen am 10. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

In Nr. 16. diesr Berichte bespricht Hr. Vohl eine Methode der Werthbestimmung des Speisessigs und Essigsprits, wobei die Bestimmung des Essigsäuregehaltes durch Wägung der durch die freie Säure aus Natriumcarbonat ausgetriebener Kohlensäure geschieht.

Eine einfache und sehr schnell auszuführende Methode, die ebenfalls auf der Zersetzung von  $\text{NaHCO}_3$  durch die Essigsäure beruht, bei der aber die entwickelte Kohlensäure nicht gewogen, sondern volumetrisch bestimmt und hiernach die äquivalente Menge  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  berechnet wird, ist in der hiesigen Goldschmidt'schen Essigfabrik üblich.

In einen mit Kautschukpfropfen geschlossenen und mit Gasleitungsrohr versehenen Glashafen wird eine beliebige (natürlich hinreichende) Menge  $\text{NaHCO}_3$  gegeben, ein genau 10 Cc. des zu untersuchenden Essigs enthaltendes Gläschen hineingestellt und nach Verschluss des Glashafens durch Umschütteln die Kohlensäureentwicklung eingeleitet.

Die Kohlensäure tritt durch das Gasleitungsrohr in einen Wasser enthaltenden und mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossenen Kolben. Das Gasleitungsrohr mündet direct unter dem Stopfen und treibt die eintretende Kohlensäure ein entsprechendes Volum Wasser aus, welches durch ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes und durch die zweite Bohrung des Korkes gehendes Abflussrohr in einen calibrirten Cylinder fließt. Für die Technik ist, um auch durch jeden Nichtchemiker die Bestimmung vornehmen lassen zu können, die Calibrirung des Cylinders gleich so getroffen, dass die Zahlen derselben die Procente an  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  angeben.

Auch bei dieser Methode muss natürlich das Bicarbonat frei von einfachem Carbonat sein. Dieselbe ist für die Technik genügend scharf, wie ich durch Controlversuche mit Ammoniaktitrirung festgestellt habe, und so schnell ausführbar, dass Dutzende und abermals Dutzende von Bestimmungen in wenigen Stunden gemacht werden können. Der Apparat ist leicht selbst zusammenzusetzen, da ja nur wenige Bestimmungen mit Säuren von bekanntem Gehalte gemacht zu werden brau-



chen, um einen passenden Cylinder richtig calibriren zu können. Alles in Allem genommen dürfte diese Methode Solchen, die häufig Essigwerthbestimmungen zu machen haben, wohl zu empfehlen sein.

Geseke, 8. December 1877.

540. B. W. Gerland: Ueber die Sulfate des Vanadtetroxyds.  
(Eingegangen am 10. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

Die Angaben, welche ich bereits der Gesellschaft vorgelegt (diese Berichte IX, 869—872) habe, kann ich nun durch Nachfolgendes ergänzen.

Die Verbindung:  $V_2O_4, 2SO_3$  (Vanadylosulfat:  $V_2O_3, 2SO_4$ ) scheidet sich aus der Lösung des Tetroxydes in viel überschüssiger Schwefelsäure als schmutzig grünblaues, sandiges Pulver ab, wenn dieselbe nach dem Eindampfen längere Zeit auf den Siedepunkt der Schwefelsäure erhitzt wird. Sie ist in kaltem und kochenden Wasser unlöslich, ebenso in Salzsäure und Schwefelsäure; selbst beim Erhitzen mit Wasser auf höhere Temperatur unter Druck gehen nur Spuren in Lösung. Eine Probe dieses Salzes war mit Wasser im Glasrohr eingeschmolzen 98 Stunden auf  $150^\circ$  und darauf 14 Stunden auf  $170^\circ$  erhitzt und das Wasser war dadurch nur schwach gebläut, indem dasselbe nur eine verschwindend kleine Menge aufgenommen hatte. Salpetersäure wirkt auf das Vanadylosulfat oxydirend. Durch längeres (12stündiges) Erhitzen im Bleibad (auf circa  $400^\circ$ ) wird die Verbindung ohne Aenderung der Zusammensetzung rein grünblau; in diesem Zustand wird sie vom Wasser nach 36stündigem Behandeln bei  $130^\circ$  vollständig gelöst. Die Lösung ist klar, prachtvoll tief blau und je nach der Menge des angewandten Wassers syrupartig bis dünnflüssig. Sie ist selbst in grosser Verdünnung im geschlossenen Glasrohr bei höherer Temperatur unveränderlich. Meine frühere, diesem widersprechende Angabe (l. c. Seite 872) war veranlasst durch eine Ausscheidung, welche theils durch Einwirkung auf das Rohr, welches zufällig aus Bleiglas bestand, theils durch eine Verunreinigung des Sulfates verursacht war.

Diese Lösung trocknet über Schwefelsäure sehr langsam ein; nach Wochen hinterbleibt eine harte, harzartige, durchsichtige Masse. Dieselbe, mit Wasser oder besser verdünntem Alkohol befeuchtet, verwandelt sich in getrockneter Luft im Verlaufe einiger Wochen vollständig in ein Conglomerat strahliger Krystalle von schön blauer Farbe, denen zufolge der Analyse die Formel  $V_2O_3, 2SO_4, 7H_2O$  zukommt.

0.2507 Gr. der Krystalle gaben 0.1015 Gr.  $V_2O_3$  oder 40.48 pCt.  $V_2O_3$ , 0.3723 Gr. einer anderen Darstellung gaben 0.1506 Gr.  $V_2O_3$

oder 40.45 pCt.  $V_2O_5$ ; im Mittel 40.465 pCt.  $V_2O_5$ , entsprechend 36.92 pCt.  $V_2O_4$ .

Berechnet für  $V_2O_5, 2SO_3, 7H_2O$ :

$V_2O_4$	36.81
$2SO_3$	35.35
$7H_2O$	27.84
	<hr/>
	100.00

Dieselbe Verbindung erhielt Czor (Journ. of the Chem. Soc. 1876 vol. II. 456) durch Behandlung des sauren Sulfats mit absolutem Alkohol.

An feuchter Luft nehmen diese Krystalle Wasser auf unter bedeutendem Aufschwellen, die Masse wird locker und ihre Farbe heller. Die Zusammensetzung entspricht nun der Formel:



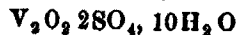
0.2699 Gr. Substanz gaben 0.0879 Gr.  $V_2O_5$  oder 52,57 pCt.  $V_2O_5$ , entsprechend: 29.72 pCt.  $V_2O_4$ .

Berechnet für  $V_2O_5, 2SO_3, 10H_2O$ :

$V_2O_4$	29.72
$2SO_3$	28.55
$13H_2O$	41.73
	<hr/>
	100.00

Diese Krystalle zerfließen in mit Wasserdampf geschwängelter Luft zu einem blauen Syrup, und verwittern unter Weisswerden in trockener Luft.

Ein Salz entsprechend der Formel:



bildete sich 1) in zolllangen, verwachsenen, tief blauen Krystallen in einer grösseren Menge von Lösung des oben erwähnten amorphen Sulfates, welche monatelang lose bedeckt im Laboratorium gestanden hatte, und 2) aus dem amorphen Sulfate durch Befeuchten desselben mit Wasser nach mehrwöchentlichem Verweilen im Laboratorium. Die 10 Mol.  $H_2O$  sind nicht mit gleicher Energie gebunden; beim Erhitzen auf  $100^\circ$  entweichen  $5H_2O$  ziemlich rasch, weitere  $2H_2O$  sehr langsam bei derselben Temperatur, während die letzten  $3H_2O$  selbst bei  $130^\circ$  noch nicht ausgetrieben werden.

1) 0.3715 Gr. hinterliessen 0.1350 Gr.  $V_2O_5$  oder 36.34 pCt.  $V_2O_5$ , entsprechend 33.15 pCt.  $V_2O_4$ .

2) 0.4986 Gr. erlitten Gewichtsverlust

bei  $100^\circ$  in 2 Stunden . . . . 0.0853 oder 17.10 pCt.

- weiteren 5 Stunden 0.0303 - 6.08 -

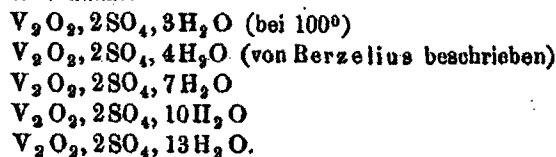
- - 8 - 0.0111 - 2.23 -

bei  $130^\circ$  - - 4 - 0.0048 - 0.96 -

hinterliessen 0.1792 Gr.  $V_2O_5$  oder 35.94 pCt.  $V_2O_5$ , entsprechend 32.79 pCt.  $V_2O_4$ .

	Gefunden.		Berechnet.
$V_2O_4$	33.15	32.79	32.88
$2SO_3$	—	31.49	31.58
$5H_2O$	—	18.15	17.77
$2H_2O$	—	7.26	7.11
$3H_2O$	—	10.31	10.66
	100.00	100.00	

Es sind demnach folgende 5 Verbindungen des Vanadylosulfat mit Wasser bekannt:



Sie sind sämmtlich krystallinisch, jedoch gelang es nicht Krystalle herzustellen, die eine Bestimmung zugelassen hätten.

#### Saure Vanadylo-Sulfate.

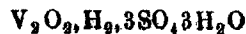
In diesen Berichten IX, Seite 870 habe ich ein sehr lösliches Vanadylosulfat beschrieben, welches durch starken Alkohol aus der concentrirten, freie Säure enthaltenden Lösung abgeschieden wurde. Czor (l. c.) bestreitet diese Ausfällung auf Grund seiner, bereits von Berzelius gemachten Beobachtung, wonach die sauren Sulfate durch Behandlung mit absolutem Alkohol in die neutrale Verbindung überführt werden und erklärt das Resultat meiner Analyse mit den Worten: „es erscheint wahrscheinlich, dass Gerland nicht lange genug ausgewaschen hat um alle Schwefelsäure zu entfernen.“ Er hat dabei unberücksichtigt gelassen, sowohl meine Angabe: „nach wiederholtem Durchkneten mit frischen Mengen von Alkohol, nimmt letzterer keine blaue Farbe mehr an, enthält aber immer unbestimmbare Mengen von Schwefelsäure,“ als auch den Unterschied in der Wirkung von starkem Alkohol auf die Lösung und von absolutem Alkohol auf das saure Sulfat. Die Zersetzung findet auch nicht so rasch statt, wie man aus der Abhandlung schliessen könnte, wie ein früherer Paragraph derselben in dem Satze: „diese krystallinischen Pulver ( $V_2O_3, H_2, 3SO_4, 4H_2O$  und  $V_2O_3, H_2, 3SO_4, 6H_2O$ ) sind kaum in absolutem Alkohol löslich“ andeutet und die Angaben von Berzelius ausdrücklich hervorheben.

Eine Lösung von Vanadtetroxyd in viel überschüssiger Schwefelsäure längere Zeit auf ca.  $120^\circ$  erhitzt, setzt eine reichliche Menge zu Krusten vereiniger, kleiner, blauer, durchsichtiger Krystalle ab. Dieselben sind höchst zerfließlich und gehen bei Berührung mit Wasser, Alkohol oder Aether unter lebhafter Bewegung theils in Lösung, theils in kleine silberglänzende Schüppchen über. Die Kry-

stalle konnten nicht rein erhalten werden; wenn nicht grosse Vorsicht angewendet wurde, war denselben saures Vanadidsulfat ( $V_2H_2, 4SO_4, 2H_2O$ ) beigemischt, welches bei Behandlung mit kochendem Wasser ungelöst bleibt. Die Krystallkrusten wurden zerdrückt zwischen Ziegeln über Schwefelsäure getrocknet der Analyse unterworfen:

1) 0.5324 Gr.	gaben	$PbSO_4$	1.0729	und	$V_2O_5$	0.1847	Gr.
2) 0.7565 - - -	- - -	-	1.5443	- - -	-	0.2532	-
		$H_2O$	0.1335	Gr.			
$V_2O_4$	31.65	entsprechend 1 Mol.	30.58	entsprechend 1 Mol.			
$SO_3$	53.20	-	3.50 Mol.	53.89	-	3.67	Mol.
$H_2O$	15.15	-	4.43	15.95	-	4.83	-
	<u>100.00</u>			<u>100.97</u>			

Die Zusammensetzung dieser Krystalle scheint demnach der Formel:



zu entsprechen.

Die oben erwähnten Schüppchen, welche aus dieser Verbindung durch Behandlung mit kaltem Wasser entstehen, lösen sich in der Kälte nur sehr langsam, aber rasch in kochendem Wasser und zerfliessen an der Luft erst im Verlauf von ein oder zwei Tagen; sie besitzen lebhaften Glanz und blasse blaue Farbe. Unter starker Vergrösserung erscheinen sie als quadratische Tafeln, die nach ihrem Verhalten in polarisirtem Lichte keine optische Hauptachse haben und somit als verwachsene Würfel zu betrachten sind. Sie wurden mit Wasser, verdünntem Alkohol, darauf mit starkem Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen, zwischen Filtrirpapier gepresst und nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysirt.

Der Gewichtsverlust bei  $130^\circ$  beträgt nur 0.8 pCt.

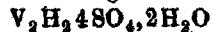
1) 0.6870 Gr.	Substanz gaben	$PbSO_4$	1.3486	und	$V_2O_5$	0.2728
1.0728	- - -	$H_2O$	0.1365			
2) 0.7730	- - -	Gewichtsverlust bei $160^\circ$	0.0537	Gr.		
		(= 6.94 pCt. $H_2O$ )				
0.6229	- - -	$PbSO_4$	1.2133			
3) 0.3278	- - -	$V_2O_5$	0.1280			
0.5066	- - -	$PbS_4$	0.9877			

	Gefunden.		Berechnet für	
			$V_2O_2, H_2, 3SO_4, 2H_2O$ .	
$V_2O_4$	36.23	—	35.62	36.18
$SO_3$	51.83	51.42	51.47	52.10
$H_2O$	12.72	—	—	11.72
	<u>100.78</u>			<u>100.00</u>

Dieselbe Verbindung ( $V_2O_2, H_2, 3SO_4, 2H_2O$ ) bildet sich reichlicher direct aus der viel Schwefelsäure enthaltenden Lösung des

Vanadtetroxydes, wenn dieselbe mehrere Stunden auf 140—160° erhitzt wird. Es ist mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass sie bereits fertig gebildet in den besprochenen Krystallkrusten eingeschlossen ist. Die Schüppchen wurden von der sauren Lösung durch Absaugen und Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether getrennt, zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet analysirt.

Es hatte sich eine kleine Menge des Vanadilsulfates



wahrscheinlich unter dem Einflusse von Staub gebildet, welches bei der Auflösung in heissem Wasser sich abschied, auf einem gewogenen Filter gesammelt und bestimmt wurde.

0.9710 Gr. Substanz gaben: Unlösliches ( $\text{V}_2\text{H}_2, 4\text{SO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ )  
0.0073 Gr.  $\text{PbSO}_4$  1.8923 Gr.  $\text{V}_2\text{O}_5$  35.65 pCt.

0.6424 Gr. Substanz gaben  $\text{V}_2\text{O}_5$  0.2543 Gr.  $\text{SO}_3$  51.45 pCt.

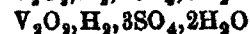
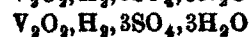
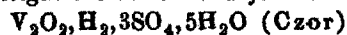
Dieses saure Vanadylosulfat besitzt, wie viele andere Vanad-Verbindungen im hohen Grade die Eigenschaften, andere Salze, die sich in der Lösung befinden, bei seiner Ausscheidung mit nieder zu reissen. Wird z. B. zur Darstellung das mit Kalium verunreinigte Vanadpentoxyd, wie es durch Fällen von Kaliumvanadat mit Chlorammonium erhalten wird, verwandt, so findet sich der grösste Theil des Kaliums in Verbindung mit den Schüppchen und lässt sich nicht durch Waschen mit Wasser oder verdünntem Alkohol von denselben trennen. Der Einfluss, welchen diese kleine Menge Kalium auf die Bildung sowohl wie die Eigenschaften der Verbindung ausübt, ist unverkennbar, erstere erfolgt rascher und liefert eine reichere Ausbeute, welche der lösenden Wirkung des Wassers auffallend besser widersteht wie das reine Salz. Aehnlich dem Kalium verhält sich Calcium und Eisen und wahrscheinlich auch viele andere Metalle. Das Material für die folgenden Analysen wurde wie oben angegeben dargestellt, gereinigt und getrocknet.

1) 1.0219 Gr. Substanz geben  $\text{PbSO}_4$  2.0288 Gr.  $\text{V}_2\text{O}_5$  0.4025 Gr.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0.0184 Gr.  $\text{CaSO}_4$  0.0065 Gr.

2) Aus Ca freiem Rohmaterial dargestellt. 0.8046 Gr. Substanz gaben  $\text{Ba SO}_4$  1.1757 Gr.  $\text{V}_2\text{O}_5$  0.3060 Gr.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0.0262 Gr.

	Gefunden.	
$\text{V}_2\text{O}_5$	35.93	34.69
$\text{SO}_3$	52.41	50.17
$\text{CaO}$	0.26	—
$\text{K}_2\text{O}$	0.97	1.76

Es sind also folgende 3 saure Vanadylosulfate bekommt:



Doppelsalze des Vanadylosulfates. Um die Verbindungen, welche für 1 Mol.  $V_2O_4$  3 Mol.  $SO_3$  enthalten, als saure Salze zu charakterisiren, habe ich versucht Doppelsalze darzustellen. Nach den oben angeführten Erfahrungen liess sich erwarten leicht zu einem Kaliumvanadylosulfat zu gelangen; es wurden daher äquivalente Mengen von  $K_2SO_4$  und  $V_2O_4$  mit viel überschüssiger Schwefelsäure längere Zeit erhitzt und zwar für 1) auf  $180 - 200^\circ$ , für 2) auf  $120^\circ$ . Nach dem Erkalten wurde die Lösung abgegossen und das ausgeschiedene Salz durch successives Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether, Pressen und Trocknen über Schwefelsäure für die Analyse vorbereitet.

1) 1.0035 Gr. Substanz gaben  $PbSO_4$  1.7917 Gr.  $V_2O_5$  0.3596 Gr.  $K_2SO_4$  0.0870.

2) 0.6448 Gr. Substanz gaben  $PbSO_4$  1.1117 Gr.  $V_2O_5$  0.2318 Gr.  $K_2SO_4$  0.1203.

Berechnet.	I.		II.	
$V_2O_4$	32.69 pCt.	1 Mol.	32.79 pCt.	1 Mol.
$SO_3$	47.13 -	3.00 Mol.	45.61 -	2.89 Mol.
$K_2O$	4.69 -	0.25 -	10.08 -	0.54 -
$H_2O$ (Diff.)	15.49 -	4.11 -	11.62 -	3.28 -
	100.00		100.00.	

Diese Kryställchen bestanden folglich nicht aus einer reinen Verbindung; die Analysen weisen aber nach, dass Kalium in die Verbindung ohne das Verhältniss von  $V_2O_4$  und  $SO_3$  zu stören, demnach als Vertreter von Wasserstoff eingetreten ist.

Weitere Versuche wurden in der früher angegebenen Weise (diese Berichte IX, S. 871) angestellt. Die Salze  $V_2O_5, H_2, 3SO_4, 3H_2O$  und  $K_2SO_4$  wurden zu äquivalenten Mengen in Wasser gelöst; in getrockneter Luft setzte die gemischte Lösung nach einigen Tagen eine bläulich weisse, amorphe Masse ab, die abgepresst, mit verdünntem Alkohol gewaschen, in wenig Wasser aufgelöst wurde. Diese blaue Lösung trocknete an der Luft zu einer bläulichen, harzartigen Masse ein, in der sich keine Krystalle erkennen liessen; sie wurde mit wenig Wasser fein gerieben, abgepresst, mit kleinen Mengen Wasser abgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ich habe dieses Verfahren mit kleinen Abänderungen wiederholt angewandt und Substanzen erhalten, deren Analysen folgende Zahlen geben:

1) 0.5036 Gr. Substanz gaben  $BaSO_4$  0.6764 Gr.  $V_2O_5$  0.1183 Gr.  $K_2SO_4$  0.1958 Gr.

2) 0.6290 Gr. Substanz gaben  $BaSO_4$  0.8397 Gr.  $V_2O_5$  0.1629 Gr.  $K_2SO_4$  0.2695 Gr.

3) Die gemischten concentrirten Lösungen von  $V_2O_5, H_2, 3SO_4, 2H_2O$  und  $K_2SO_4$  schieden undeutliche Krystalle aus, diese wurden abgepresst und mit wenig Wasser und verdünntem Alkohol gewaschen. Ihre wässrige Lösung

hinterliess nach dem Abdampfen einen blauen, harzartigen Rückstand ohne jede Spur von Krystallisation. Der Luft ausgesetzt wird er erst nach mehreren Tagen feucht.

0.5016 Gr. Substanz gaben:  $\text{PbSO}_4$  0.7951 Gr.  $\text{V}_2\text{O}_5$  0.1151 Gr.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0.2162.

Berechnet für

$\text{V}_2\text{O}_5$	21.43 pCt.	1 Mol.	23.59 pCt.	1 Mol.
$\text{SO}_3$	39.29 -	3.82 Mol.	45.83 -	4.04 Mol.
$\text{K}_2\text{O}$	21.03 -	1.73 -	23.18 -	2.09 -
$\text{H}_2\text{O}$ (Diff.)	18.25 -	7.79 -	7.40 -	2.86 -
	<u>100.00 pCt.</u>		<u>100.00 pCt.</u>	

Berechnet für

$\text{V}_2\text{O}_5$	20.93 pCt.	1 Mol.
$\text{SO}_3$	41.85 -	4.16 Mol.
$\text{K}_2\text{O}$	23.40 -	1.97 -
$\text{H}_2\text{O}$ (Diff.)	13.82 -	6.11 -
	<u>100.00 pCt.</u>	

Die Analysen zeigen, dass keine einheitliche Substanz auf diesem Wege zu erhalten ist; sie beweisen aber auch, dass mit dem Eintritt von Kali das Verhältnis der Schwefelsäure sich vermindert und gegen Erwarten erst ein neutrales Salz resultirt, wenn auf 1 Mol.  $\text{V}_2\text{O}_5$  2  $\text{SO}_3$  2 Mol.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  vorhanden sind.

4) 1 Mol.  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , 3  $\text{SO}_3$ , 3  $\text{H}_2\text{O}$  und 2 Mol.  $\text{KCl}$  in heissem Wasser gelöst, die concentrirte Lösung mit Alkohol gefällt; der Niederschlag gepresst und gewaschen. Die Lösung desselben hinterlässt nach dem Abdampfen über Schwefelsäure eine hellblaue, honigartige Masse, welche frei von Chlor ist. 1.0906 Gr. Substanz gaben

$\text{PbSO}_4$  1.5708  $\text{V}_2\text{O}_5$  0.2415  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0.2366.

5) Ferner wurde das neutrale Sulfat ( $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3$ ) mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$  zu gleichen Molekülen in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag hatte nach dem Abpressen, Waschen mit schwachem Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung:

1.0212 Gr. Substanz gaben:

$\text{BaSO}_4$  1.1940  $\text{V}_2\text{O}_5$  0.2575  $\text{K}_2\text{SO}_4$  0.3135

Berechnet für

$\text{V}_2\text{O}_5$	20.20 pCt.	1 Mol.	23.00 pCt.	1 Mol.
$\text{SO}_3$	38.03 -	3.91 Mol.	40.14 -	3.64 Mol.
$\text{K}_2\text{O}$	11.73 -	1.02 -	16.60 -	1.23 -
$\text{H}_2\text{O}$ (Diff.)	30.04 -		20.26 -	8.15 -
	<u>100.00 pCt.</u>		<u>100.00 pCt.</u>	

Auch diese Darstellungsweisen hatten somit kein günstigeres Ergebniss erzielt.

Die Dialyse zersetzt das Doppelsalz rasch und zwar durchdringt das Vanadylosulfat ungleich schneller die Membrane als das Kalium-

sulfat. Es wurden  $V_2O_5 \cdot 2SO_3$  und  $K_2SO_4$  zu gleichen Molekülen in Wasser gelöst und so auf das Pergamentpapier gebracht. Die Flüssigkeit auf dem Dialysator stieg rasch um 14 Mr. und drohte überzufließen. Das äussere Wasser hatte sich indessen stark gefärbt. Die Analyse desselben ergab:

$PbSO_4$	1.6591	$V_2O_5$	0.4200	$K_2SO_4$	0.1232
Berechnet.					
$V_2O_5$	0.3832	Gr.		1	Mol.
$SO_3$	0.4378	-		2.38	Mol.
$K_2O$	0.0666	-		0.31	-

Natrium- und Magnesium-Vanadylosulfat habe ich darzustellen versucht, aber ohne Erfolg. Die Lösungen äquivalenter Mengen Vanadylosulfat und Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat scheiden beim Erkalten oder nach dem Concentriren die letzteren Salze in ihren bekannten Krystallformen aus.

Dialyse des sauren Vanadylosulfats. Da die Versuche, Doppelsalze zu bilden, nicht den erwünschten Erfolg hatten, habe ich das Verhalten des sauren Vanadylosulfates auf dem Dialysator untersucht. Nach den hier folgenden Analysen wird in der That diese Verbindung zersetzt, indem ihre Lösung Schwefelsäure verliert.

1) 1 Gr. der Verbindung  $V_2O_5, H_2, 3SO_3, 3H_2O$  in 7 Cc. Wasser wurde auf den Dialysator gebracht und auf 15 Cc. Wasser schwimmen gelassen. Auf dem Dialysator verbliebene Lösung enthielt:

$BaSO_4$	0.3984	Gr. entsprechend	$SO_3$	0.1367	2.64	Mol.
$V_2O_5$	0.1180	-	$V_2O_5$	0.1078	1	Mol.

Äusseres Wasser

$BaSO_4$	0.5412	Gr. entsprechend	$SO_3$	0.1858	3.28	Mol.
$V_2O_5$	0.1293	-	$V_2O_5$	0.1179	1	Mol.

2) 2 Gr. desselben Salzes in 10 Cc. Wasser gelöst, in 20 Cc. Wasser dialysirt.

Das erste Wasser enthielt

$V_2O_5 = 9.0$  Cc. Permanganatlösung (1 Cc. = 0.003301 Sauerstoff)  
entsprechend  $V_2O_5$  0.3094 Gr. 1 Mol.

$BaSO_4$  1.4284 Gr. entsprechend  $SO_3$  0.4888 - 3.29 Mol.

Das zweite Wasser enthielt:

$V_2O_5$  0.1439 Gr.  $BaSO_4$  0.6161 Gr.

entsprechend  $V_2O_5$  0.1312 Gr. 1 Mol.

$SO_3$  0.2115 - 3.35 Mol.

Die Lösung vom Dialysator enthielt:

$V_2O_5 = 6.0$  Cc. Permanganatlösung  $V_2O_5$  0.2062 Gr. 1 Mol

$BaSO_4$  0.7542 Gr.  $SO_3$  0.2589 - 2.61 Mol.

Macclesfield, October 1877.



**541. V. Merz u. J. Tibiriçá: Ueber ein Verfahren Ameisensäure darzustellen.**

(Eingegangen am 27. November.)

Berthelot fand vor längerer Zeit, dass Kohlenoxyd und befeuchtetes Aetzkali, wenn sie im Wasserbade und unter Verschluss während 70 Stunden erhitzt werden, das Kaliumsalz der Ameisensäure liefern.

Strömt Kohlenoxyd über auf circa 200--250° erhitzten Natronkalk (Oelbadtemperatur), so geht die Ameisensäurebildung rascher vor sich. Mehrere Sorten von käuflichem Natronkalk wirkten insgesamt absorbirend, doch in verschiedenem Betrag. Die physikalische Beschaffenheit des Natronkalks scheint sehr von Belang zu sein. Unter günstigen Verhältnissen wird übrigens ein lebhafter Kohlenoxydstrom ganz oder doch nahezu vollständig absorbirt und entsteht natürlich im Verhältnisse Ameisensäure bezw. Natriumformiat.

Wir haben die genannte Säure durch die üblichen Reactionen und zudem durch die Analyse des so wohl charakterisirten Bleisalzes sicher festgestellt.

Die Absorption des Kohlenoxyds durch Natronkalk (ebenso Kalikalk) lässt sich benutzen, um das Hervorgehen einer organischen Substanz aus unorganischem Material im Vorlesungsversuch *ad oculos* zu bringen. Auch sollte, wenn die Industrie jemals grosser Mengen von Ameisensäure bedürfte, diese Säure auf dem angeführten Wege geliefert werden können.

Näheres über die Entstehungsverhältnisse der Ameisensäure und ob ein analoges Verfahren auch zur Erlangung anderer organischer Säuren dienen kann, sei späterer Mittheilung vorbehalten.

Zürich, November 1877.

**542. Lothar Meyer: Ueber unvollständige Verbrennung.**

(Aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.)

(Eingegangen am 13. December.)

Die Arbeiten von A. Horstmann<sup>1)</sup> über unvollständige Verbrennung der Gase veranlassen mich einige Beobachtungen mitzutheilen, welche ich schon vor zehn Jahren im Laboratorium der preussischen Forstakademie zu Eberswalde angestellt habe, in der Absicht, die Bunsen'schen Untersuchungen<sup>2)</sup> zu vervollständigen. Die kaum begonnene Arbeit wurde durch meine Uebersiedelung nach Karlsruhe unterbrochen und später nicht wieder aufgenommen, weil

<sup>1)</sup> Verh. d. Heidelb. Naturhist. Med. Ver. N. S. I, 3; II, 1.

<sup>2)</sup> Gasometr. Meth., erste Aufl., S. 269 ff.

inzwischen eine Arbeit Bunsen's<sup>1)</sup> erschienen war, welche das Gesetz der sprungweisen Aenderung der verbrennenden stoechiometrischen Quantitäten zu bestätigen schien.

Neuerdings glaubte auch E. v. Meyer<sup>2)</sup> dasselbe Gesetz bestätigt zu finden, während A. Horstmann gerade durch die von Meyer'schen Versuche zu Zweifeln angeregt und zu weiterer Untersuchung des Gegenstandes veranlasst wurde. Diese Untersuchung ergab, dass auch bei Gasen mit dem Verhältnisse der wirkenden Stoffe das Verhältniss der Produkte ihrer Wirkung continuirlich sich ändert, ähnlich, wie es im Gegensatze zu Debus<sup>3)</sup>, A. Chiżyński<sup>4)</sup> für gelöste Stoffe in einer auf meine Veranlassung unternommenen Untersuchung gefunden hatte.

Da meine Versuche vielleicht für die voraussichtlich noch bevorstehenden Besprechungen dieses Gegenstandes benutzbar sein werden, so veröffentliche ich dieselben, obschon sie wenig zahlreich und sehr lückenhaft sind.

Sie wurden mit elektrolytischem Knallgas und Kohlenoxyd angestellt, das aus ameisensaurer Magnesia und Schwefelsäure entwickelt und analytisch auf seine Reinheit geprüft wurde. Die Gase wurden trocken im trocknen Eudiometer gemischt, ausgenommen im Versuch 3, in welchem sie feucht waren und demgemäss bei der Explosion, wie zu erwarten war, weniger Wasser lieferten. Im Versuch 4 war überschüssiger Wasserstoff zugesetzt worden. Die durch die Verpuffung gebildeten Quantitäten von Kohlensäure und Wasser wurden aus der Contraction berechnet.

Nachstehende Tafel stellt das Ergebniss der Versuche in Volumen der Gase vor und nach der Verpuffung dar, das angewandte Volumen Sauerstoff zur Einheit genommen.

No. der Beob.	Vol. vor d. Verp.			Vol. nach d. Verp.				vor d. Verp.	
	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	p	t
1	1	2	5.86	1.00	1.00	1.00	4.86	0.448 m.	19°
2	1	2	5.24	1.07	0.93	0.93	4.31	0.452	16
3 <sup>5)</sup>	1	2	4.85	1.06	0.94	0.94	4.49	0.449	16
4	1	2.51	4.85	1.27	0.73	1.24	4.13	0.466	18
5	1	2	3.09	1.29	0.71	0.71	2.38	0.425	18
6	1	2	2.91	1.38	0.62	0.62	2.29	0.468	20
7	1	2	1.84	1.39	0.61	0.61	1.23	0.553	15

Die in den letzten beiden Spalten angegebenen Werthe des Druckes und der Temperatur sind die der letzten Ablesung vor der Explosion.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 1867, Bd. 181, S. 161.

<sup>2)</sup> Ueber die unvollkommene Verbrennung von Gasen etc. Habilit.-Schrift, Leipzig 1874; auch J. pr. Ch. [2] Bd. 10, S. 273.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 1853, Bd. 86, S. 103; Bd. 86, S. 156; Bd. 87, S. 238.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 1866, 4. Supl.-Bd., S. 226.

<sup>5)</sup> Gase vor der Verpuffung feucht.

Unmittelbar vor der Verpuffung war der Druck etwas kleiner, weil das Eudiometer nach Bunsen'scher Methode auf die Gummiunterlage gestellt wurde.

Zur bequemeren Vergleichung stelle ich dieselben Beobachtungen auch noch in der von Horstmann gewählten Form dar.

No. der Beob.	H <sub>2</sub> :CO vor der Verbrennung	H <sub>2</sub> im brennbaren Gase	H <sub>2</sub> O:CO <sub>2</sub> im verbrannten Gase	
1	0.341	0.254	1.00	trocken
2	0.382	0.276	1.15	-
3	0.412	0.292	1.13	feucht
4	0.517	0.341	1.74	H <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> = 2.51
5	0.647	0.393	1.81	trocken
6	0.687	0.407	2.21	-
7	1.089	0.521	2.28	-

Diese Zahlen fallen meist zwischen die von Bunsen und Horstmann gefundenen hinein. Das Verhältniss des entstandenen Wassers zur Kohlensäure ist in der Regel etwas grösser als in den Bunsen'schen, etwas kleiner als in den Horstmann'schen. Die Abweichung von jenen ist wohl daraus zu erklären, dass auch ich, wie Horstmann, die Gase trocknete; die andere ist vielleicht durch die Dimensionen der Eudiometer, die raschere oder langsamere Entzündung oder andere dergleichen äussere Umstände zurückzuführen<sup>1)</sup>.

Für sich betrachtet könnten meine wenigen Versuche vielleicht, wenn auch etwas gezwungen, als eine Bestätigung des früher von Bunsen aufgestellten Gesetzes gedeutet werden, insofern als in etlichen derselben das Verhältniss der verbrannten Gase nahezu ungeändert bleibt, obschon das des Wasserstoffes zum Kohlenoxyde sich erheblich ändert, so in Versuch 2 und 3, 4 und 5, 6 und 7. Indessen sind die Versuche 3 und 4, ersterer wegen Feuchtigkeit, letzterer wegen Ueberschusses an Wasserstoff, mit den übrigen nicht vergleichbar, und nur im ersten Versuche stehen die Verbrennungsprodukte in einem rationalen Verhältnisse zu einander. Betrachtet man vollends meine Beobachtungen im Zusammenhange mit den zahlreichen von Horstmann und den neuerdings von Bunsen<sup>2)</sup> veröffentlichten Versuchen, so wird man ihnen obige Deutung nicht geben können, sondern auch in ihnen Beispiele der continuirlichen Aenderung des Verhältnisses H<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub> erkennen.

Ehe wir aber endgültig jenes Gesetz als beseitigt betrachten, scheint es mir wünschenswerth, zuvor die Versuche von Ölemens und Desormes<sup>3)</sup> über die Einwirkung glühender Kohle auf Wasser-

<sup>1)</sup> Vergl. E. v. Meyer, a. a. O. S. 21.

<sup>2)</sup> Gasom. Meth. 2. Aufl. S. 351, ff.

<sup>3)</sup> Gilb. Ann. Bd. 9, S. 428; Gmelin-Kraut, Handb. I. 2, S. 71.

dampf und die von M. Hermann <sup>1)</sup> über die Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Bromoform zu wiederholen, um zu sehen, ob auch andere als rationale Verhältnisse zwischen Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlensäure und zwischen Kohlenoxyd und Aethylen vorkommen. Ich beabsichtige Versuche dieser Art im hiesigen Laboratorium zu veranlassen.

Tübingen, 8. December 1877.

543. O. Wallach: Ueber die Wirkungsweise der Blausäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 13. December.)

Ueber die Art und Weise, in welcher sich die merkwürdige Umwandlung des Chlorals in Dichloressigsäure unter Mitwirkung des Cyankaliums vollzieht, hat sich in letzter Zeit eine Discussion zu entwickeln begonnen, durch welche meiner Ansicht nach der fragliche Punkt bisher noch nicht ganz aufgeklärt worden ist.

Schon bei meiner ersten Mittheilung über den beregten Gegenstand <sup>2)</sup> habe ich die Reaction auf eine durch Vermittelung des Cyankaliums erfolgte Spaltung des Wassers geglaubt zurückführen zu müssen, in Folge welcher Wasserstoff des Wassers zur Ersetzung von Chlor durch H, der Sauerstoff desselben Wassermoleküls zur Oxydation des Aldehyds disponibel wird, wie der Mechanismus dieser Wasserspaltung aber zu erklären sei, blieb dahin gestellt. Diesen selben Standpunkt habe ich kürzlich <sup>3)</sup> Hrn. Piuner gegenüber von neuem vertreten. In einem folgenden Heft dieser Berichte <sup>4)</sup> erschien dann eine sehr beachtenswerthe Betrachtung von V. Meyer über denselben Gegenstand. V. Meyer, welcher seine Anschauung betröflich der Umwandlung des Chlorals in Dichloressigsäure früher schon <sup>5)</sup> kurz angedeutet hat, stimmt mit meiner Ansicht insofern überein, als er bei der Reaction die Elemente des Wassers für bestimmend betrachtet und ihnen dieselbe Rolle zuertheilt wie ich. Meyer geht aber gleichzeitig einen Schritt weiter und findet eine vollständige Analogie mit der Wechselwirkung zwischen Chloral und Cyankalium in der allgemeinen Erscheinung, dass Aldehyde in alkalischen Flüssigkeiten die Elemente des Wassers aufnehmen, indem ein Molekül Aldehyd reducirt, ein anderes oxydirt wird.

So zutreffend nun auch die Bemerkungen V. Meyer's im allgemeinen sind, so glaube ich doch, dass sie in dem speciell vorliegenden

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 1855, Bd. 95, S. 211.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 117.

<sup>3)</sup> Ebend. X, 1525.

<sup>4)</sup> Ebend. X, 1174.

<sup>5)</sup> Neues Handwörterbuch, Artikel Chloral. Bd. II, 595.

Fall zur Erklärung nicht ausreichen und stütze diese Meinung auf einige Versuche, welche V. Meyer zur Zeit der Veröffentlichung seiner Notiz noch nicht bekannt sein konnten.

Aus den Experimenten, welche ich in letzter Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. J. Busch anstellte, geht nämlich mit Sicherheit hervor, dass nicht die Anwesenheit einer wie ein schwaches Alkali wirkenden Substanz (so wird von V. Meyer mit Recht das Cyankalium aufgefasst), sondern speciell und lediglich die Anwesenheit der Blausäure die glatte Umsetzung des Chlorals in Dichloressigsäure bedingt.

Schon der Umstand, dass selbst sehr verdünnte Lösungen von ätzenden oder kohlensauren Alkalien<sup>1)</sup> das Chloral in ganz anderer Weise zersetzen als die von Meyer hervorgehobene Analogie es verlangt, nämlich in Chloroform und Ameisensäure statt in Dichloressigsäure und Chlorkalium, macht es nicht wahrscheinlich, dass die Gegenwart von Alkali jenen Aldehyd zu einer Zersetzung in letzt angeführtem Sinn disponirt macht. Man könnte aber doch glauben, dass eine solche Umsetzung unter besonders günstigen Bedingungen gelingen möchte. Ich habe das selbst früher für möglich gehalten und schon vor längerer Zeit diesbezügliche Versuche angestellt. In keinem Fall gelang es indess aus dem Chloral vermittelt lediglich alkalisch wirkender Agentien Dichloressigsäure in nachweisbaren Mengen zu bilden. Selbst Magnesiumoxydhydrat mit einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von Chloral zusammengebracht, spaltet aus demselben beim Kochen schnell Chloroform ab und löst sich unter Bildung von Magnesiumformiat auf.

Während demnach die Neigung des Chlorals mit Wasser<sup>2)</sup> allein oder mit wässrigen Alkalien Dichloressigsäure zu geben jedenfalls eine verschwindend geringe ist, ändert sich sein Verhalten sofort bei Gegenwart von Blausäure.

Wird nämlich — wie ich schon in meiner vorigen Mittheilung hervorgehoben habe — Chloral und Blausäure, also Chloralcyanhydrat, in wässriger oder alkoholischer Lösung auf 100° erhitzt, so geht die Umwandlung in Dichloressigsäure alsbald vor sich nach der Gleichung  $\text{CCl}_2\text{COH} + \text{H}_2\text{O} (+ \text{CNH}) = \text{CCl}_2\text{HCO}_2\text{H} + \text{HCl} (+ \text{CNH})$ .

Da aber die entstehende Salzsäure wahrscheinlich verseifend auf einen anderen Theil des Cyanids einwirkt, oder sonst hinderlich ist, so verläuft die Reaction auch bei andauerndem Erhitzen nur

<sup>1)</sup> Die durchaus noch nicht ausreichend (bisher nur von Mauméné) studirte Wirkung des  $\text{Ag}_2\text{O}$  auf Chloral glaube ich bei dieser Betrachtung vorläufig ganz ausschliessen zu dürfen, da es entschieden als Oxydationsmittel aufzufassen ist und zunächst wohl die Ueberführung des Chlorals in Trichloressigsäure bewirkt.

<sup>2)</sup> Man kann Chloralhydrat bis gegen 800° erhitzen, ohne dass eine Veränderung eintritt.

langsam und unvollständig und die Ausbeute an Dichloressigsäure (beziehungsweise Dichloressigsäureäther, wenn man in alkoholischer Lösung arbeitet) ist keine reichliche. Anders, wenn man für eine sofortige Entfernung der bei der Reaction entstehenden Salzsäure durch Säure bindende Mittel sorgt.

Erbittet man Chloralcyanhydrat in alkoholischer Lösung mit aufsteigendem Kühler unter Zusatz von Magnesia usta oder Magnesiumcarbonat, so verläuft die Reaction schneller und die Ausbeute an Dichloressigäther wird besser.

Eben diese schädliche Nebenwirkung der freien Salzsäure wird aber augenscheinlich ganz umgangen, wenn nicht freie Blausäure, sondern Cyankalium bei dem Versuch zur Verwendung kommt und hier wirkt auch wohl die Verwandtschaft des Kaliums zum Chlor fördernd auf den Verlauf der Reaction; daher die heftige und schnelle Umsetzung zwischen CNK und Chloral, welche zur Entdeckung der ganzen Reaction führte, daher die Möglichkeit, durch Eingiessen von Kalilauge in eine Lösung von Chloralcyanhydrat dieselbe Reaction augenblicklich zu vollziehen<sup>1)</sup>.

Dass aber in all diesen Fällen nicht die Anwesenheit eines freien Alkalis als solchen es ist, welche fördernd wirkt, sondern eben nur die Fortnahme der entstehenden Salzsäure lässt sich sehr schön durch noch einen anderen Versuch zeigen.

Entwässertes Natriumacetat wirkt in alkoholischer Lösung in der Kälte gar nicht auf Chloral ein, werden beide Substanzen aber einige Zeit in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt, so spaltet sich das Chloral in Chloroform und Ameisensäure. Chlornatrium bildet sich gar nicht.

Kocht man jedoch Chloralcyanhydrat in alkoholischer Lösung mit Natriumacetat nur wenige Minuten, so wird unter Abscheidung von Chlornatrium die Ueberführung des Chlorals in Dichloressigäther sofort vollständig bewirkt.

Diese Reaction, welche die Wirkung der Blausäure so auffallend in die Erscheinung treten lässt, kann zur Darstellung von Dichloressigäther in vorzüglichster Weise verwerthet werden.

Mengt man äquivalente Mengen Chloralcyanhydrat und entwässertes, zerriebenes Natriumacetat zusammen, übergiesst das Gemenge mit Alkohol, erwärmt gelinde im Wasserbad und destillirt nach beendeter Reaction im Wasserdampfströme, so erhält man eine Ausbeute an Dichloressigäther, wie sie auf anderem Wege so gut nicht wohl erzielt werden kann. Eine geringe Verunreinigung mit Essigäther ist leicht zu entfernen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1527.

Bei diesem Versuch beobachtet man ferner in schönster Weise dasselbe, was bei der Einwirkung von Cyankalium auf Chloral so auffällt: während der Reaction entweicht alle vorhandene Blausäure als solche.

Diese höchst merkwürdige Erscheinung in Verbindung mit dem sicher gewonnenen Erkenntnis, dass die auffallend schnelle und glatte Umsetzung des Chlorals in Dichloressigsäure lediglich der Gegenwart der Blausäure zu verdanken ist, führt nun aber zu dem Schluss, dass unter günstigen Bedingungen eine sehr kleine Menge Blausäure, eine unbegrenzte Menge Chloral in Dichloressigsäure überzuführen fähig sein muss.

Die Umsetzung des Chlorals mit Cyankalium verläuft nach der Gleichung



wird daher der entstandenen Blausäure sofort freies Alkali geboten, so bildet sich wieder Cyankalium, der Process beginnt von neuem u. s. w. Könnten wir daher Lösungen von Chloral ohne Zersetzung mit einem Alkali vermischen, so würde eine sehr kleine Menge Blausäure die Umsetzung einer sehr grossen Masse Chloral bewerkstelligen, d. h. diejenige Wirkung ausüben, welche man in unwissenschaftlichem Sprachgebrauch eine Contactwirkung nennt.

Erstwerende Umstände — die Flüchtigkeit der Blausäure und die Zersetzlichkeit des Chlorals gegenüber Alkalien — gestatten es nicht, den Versuch in ebenso eleganter Weise zu bewerkstelligen, wie das z. B. bei der Aetherificirung einer grossen Menge Alkohol durch wenig Schwefelsäure möglich ist. Die Richtigkeit der Thatsache lässt sich aber doch sehr gut anschaulich machen.

Zu dem Zweck wurde ein Kolben mit einer alkoholischen Lösung von 10 Gr. Chloralcyanhydrat (welche theoretisch nur eine Ausbeute von 9 Gr. Dichloressigäther geben können) beschickt, dazu 30 Gr. Chloralhydrat und 5 Gr. wasserfreies Natriumacetat gegeben und an aufsteigendem Kühler (mit Quecksilberverschluss am Ende desselben) im Wasserbad erwärmt. Dabei setzt sich das Chloralcyanhydrat mit dem Natriumacetat um und Blausäure wird frei, welche mit dem vorhandenen freien Chloral wieder Cyanid bildet. Nach einiger Zeit wurden nun noch einmal 5 Gr. Natriumacetat zur Lösung hinzugefügt und nochmals erwärmt. Es erfolgt wieder eine Umsetzung und dasselbe Verfahren wurde wiederholt, bis etwa 20 Gr. Natriumacetat eingetragen waren. Nach erfolgter Destillation mit Wasserdämpfen wurden auf diese Weise 26 Gr. richtig siedender Dichloressigäther erhalten, also beinahe dreimal so viel als die theoretische Ausbeute aus 10 Gr. Chloralcyanhydrat betragen könnte und etwa 70 pCt. der Ausbeute, welche aus 10 Gr. Cyanhydrat plus 30 Gr. Chloralhydrat überhaupt möglich ist. Mithin hat bei der Reaction eine

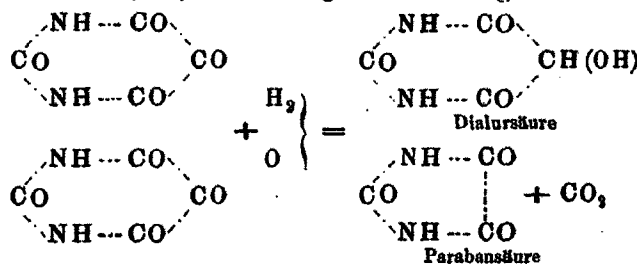
Uebertragung der Blausäurewirkung stattgefunden, welche theoretisch bis ins Unendliche gehen könnte.

Die erörterten Thatsachen, welche, entkleidet von allem Nebensächlichen, sich in den Satz zusammenfassen lassen: die Blausäure vermittelt bei Gegenwart von Chloral eine Zersetzung des Wassers in seine Componenten, sind es, welche nun eine Erklärung fordern.

Zu dem Zweck ist es zunächst wichtig, sich zu vergegenwärtigen, dass diese Wirkung grade der Blausäure und ihrer Verbindungen einer Analogie nicht entbehrt.

So giebt blausäurefreier Benzaldehyd beim Kochen mit alkoholischem Cyankalium, blausäurehaltiges, aber schon mit alkoholischem Kali neben Benzil und Benzoesäure Benzoin, dessen Entstehung wahrscheinlich die Bildung von Benzylalkohol vorhergeht.

Weit wichtiger und hervorspringender ist aber das Verhalten des Alloxans. Strecker<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass eine geringe Menge Blausäure die Umsetzung einer unbegrenzten Menge ammoniakalischen Alloxans bewirken kann, indem die Blausäure eine Zerlegung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff einleitet und zwar wird dabei ein Mol. Alloxan durch den Wasserstoff zu Dialursäure reducirt ein anderes durch den Sauerstoff zu Parabansäure (welche durch gleichzeitige Einwirkung von Wasser und Ammoniak sich weiter in Oxaluramid verwandelt) oxydirt nach folgender Gleichung:



Hier haben wir einen Vorgang, der steht der Umwandlung des Chlorals in Dichloressigsäure durch Blausäure ganz analog zur Seite, dass in beiden Fällen die Blausäure das wirkende Agens ist, kann nicht mehr bezweifelt werden. Wie ist aber diese geheimnissvolle Wirkung zu verstehen?

Die Vorstellung, welche ich mir darüber gebildet habe, möchte ich mir erlauben mit wenigen Worten mitzutheilen.

Die Blausäure (sei sie Nitril oder Isonitril der Ameisensäure) hat eine grosse Verwandtschaft zum Wasser, welches sie, namentlich in alkalischer Lösung, in Wasserstoff und Sauerstoff zu spalten strebt,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 113, 47.



um selbst  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}$  (beziehungsweise  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH}_2\text{O}_2$ ) zu bilden. Die Spaltung des Wassers erfolgt bei Gegenwart von Blausäure nun nicht momentan (wie das durch Isonitrile bei Gegenwart von Säuren geschieht), sondern erst unter den begünstigenden Bedingungen erhöhter Temperatur oder langer Zeit. Jedenfalls aber wird bei Gegenwart von Blausäure die Intensität, mit welcher Wasserstoff und Sauerstoff im Wasser zusammenhängen, gelockert werden, weil beide Elemente eine Anziehung nach anderer Richtung erfahren. Bringt man neben Blausäure in die wässrige Lösung nun eine zweite chemische Verbindung, welche ebenso wie die Blausäure Wasserstoff und Sauerstoff getrennt aus dem Wasser aufzunehmen strebt (d. h. welche gleichzeitig leicht oxydirt und reducirt werden kann), so wird diese Verbindung in demselben Sinne auf das Wasser-Molekül lockernd einwirken, wie die Blausäure es thut und diesem in derselben Richtung erfolgenden, vereinten Streben wird es gelingen, die Affinität von Wasserstoff und Sauerstoff so zu lockern, dass ein schnelles Zerfallen eintritt. Die frei werdenden Elemente Wasserstoff und Sauerstoff werden sich aber nicht auf beide Körper zu vertheilen brauchen, welche gemeinsam an ihrer Trennung arbeiteten, sondern werden nur einer Verbindung zufallen und zwar derjenigen, welche am leichtesten Sauerstoff und Wasserstoff aufnimmt. Zu den Körpern, welche die gestellten Anforderungen erfüllen, gehört nun das Alloxan, gehören namentlich mehr oder weniger alle Aldehyde und sind letztere noch dadurch ausgezeichnet, dass sie sich mit der Blausäure zu einem einzigen wirksamen Molekül vereinigen und die nöthige Spaltung des Wassers daher auch mit besonderer Energie vollziehen können. Ferner erhellt aus dem Gesagten deutlich, wie eine Reaction durch die Gegenwart von Blausäure eingeleitet und erleichtert ja unter Umständen nur bei Gegenwart von Blausäure möglich werden kann, ohne dass die Blausäure als solche einer Veränderung unterliegt, wesshalb denn auch wenig Blausäure genügen wird, um für eine grosse Menge einer anderen Substanz günstige Bedingungen für die Zersetzung herbeizuführen.

Betrachtet man die von mir gegebene Vorstellung der Blausäurewirkung (wie sie bei der Umsetzung des Chlorals und Alloxans z. B. anzunehmen wäre) näher, so birgt sie die Erklärung eines speciellen Falles s. g. katalytischer Wirkung in sich und ich muss hervorheben, dass eine ähnliche Vorstellung sich auch schon andere Fachgenossen von derartigen Vorgängen gemacht haben. So machte mich Hr. Kekulé, als ich ihm meine eben entwickelte Anschauung mittheilte, auf eine Stelle in seinem Lehrbuch aufmerksam, an welcher das, was ich für einen speciellen Fall annehme, für allgemeine Fälle von Contactwirkung, wenn auch in ganz anderer Form, ausgesprochen ist. Diese überhaupt wohl zu wenig beachtete Stelle befindet sich in

einer Anmerkung (Bd. I, 142) und lautet: „Man kann sich vorstellen, dass dabei“ (nämlich bei der doppelten Umsetzung zweier Substanzen) „während der Annäherung der Moleküle aa' und bb' schon der Zusammenhang der einzelnen Atome in demselben geschwächt wird, weil ein Theil der Verwandtschaftskraft durch die Atome des anderen Moleküls gebunden wird. Während also der Zusammenhang der Atome a und a', b und b' fortwährend gelockert wird, nimmt der der Atome a und b und a' und b' beständig zu, bis endlich die vorher vereinigten Atome ganz ihren Zusammenhang verlieren und die neu gebildeten Moleküle sich lösen. Diese Auffassung giebt denn auch eine verhältnismässig einfache Erklärung von Massenwirkung und von katalytischer Wirkung. Gerade so nämlich wie ein Molekül eines Stoffes auf ein Molekül eines anderen einwirkt, so wirken auch alle anderen in der Nähe befindlichen; sie lockern den Zusammenhang der Atome. Die Thätigkeit des einen Moleküls erleichtert so dem anderen die Arbeit; das nächstliegende wirkt am stärksten und erleidet mit dem stofflich verschiedenen wechselseitige Zersetzung. Die entfernter liegenden sind ihm dabei behülflich; sie erleiden, während sie den Zusammenhang der Atome im anderen Molekül lockern, selbst die gleiche Veränderung; sobald aber die Zersetzung stattgefunden hat, gewinnen sie ihren Zusammenhang wieder. Massenwirkung und Katalyse unterscheiden sich dieser Auffassung nach nur dadurch von einander, dass bei Massenwirkung das katalytisch wirkende Molekül gleichartig mit einem der sich zersetzenden Moleküle, bei Katalyse dagegen stofflich verschieden von beiden ist.“

Es versteht sich von selbst, dass bei obiger Annahme einer rein mechanischen Wirkung der Blausäure bei einigen chemischen Reactionen die Ueberzeugung sich aufdrängen muss, dass unter Umständen die Blausäure sich durch ein anderes wirksames Agens wird ersetzen lassen.

Das beobachteten wir nun gerade bei einigen Aldehyden.

Diese Körper werden so leicht einerseits oxydirt, andererseits reducirt, dass die Gegenwart der nach derselben Richtung leicht beweglichen Blausäure nicht immer nöthig sein wird, um eine diesbezügliche Reaction einzuleiten und so sehen wir den Benzaldehyd in der That schon bei Gegenwart von alkoholischem Kali sich halb in Benzylalkohol, halb in Benzoësäure verwandeln. Diese Thatsache ist es, welche die Eingangs erwähnte Bemerkung V. Meyer's durchaus zutreffend macht: Die Analogie zwischen diesem Vorgang und der Umwandlung des Chlorals in Dichloressigsäure ist wirklich vorhanden. Gerade beim Chloral (ebenso wie beim Alloxan) reicht aber eben die Gegenwart des Alkalis nicht aus, um die analoge Erscheinung ins Leben zu rufen, das Alkali wirkt vielmehr zufällig nach ganz anderer Richtung und erst die Blausäure als solche leitet hier

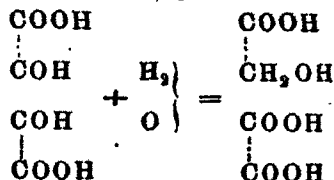
den analogen Process ein, wobei gar nicht ausgeschlossen bleibt, dass nicht noch andere Körper gefunden werden könnten, welche dasselbe zu Wege bringen.

Erwarten lässt sich aber, wenn meine Annahme richtig ist, dass in einer sehr bedeutenden Reihe von Fällen gleichzeitig verlaufende Reductions- und Oxydationsvorgänge gerade bei Gegenwart von Blausäure und Cyanalkalien<sup>1)</sup> besonders leicht und gut von statten gehen müssen, und ich bin überzeugt, dass in Zukunft noch viele derartige Fälle werden aufgefunden werden.

Schon jetzt lassen sich noch einige namhaft machen.

Böttlinger<sup>2)</sup> machte die interessante Beobachtung, dass Brenztraubensäure beim Stehen mit Blausäure ein Cyanwasserstoffadditionsprodukt giebt, welches mit wässriger Salzsäure in Milchsäure und Kohlensäure zerfällt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese Reaction auch auf die Wasser zersetzende Wirkung der Blausäure zurückgeführt werden muss und dass bei derselben ein Theil der Brenztraubensäure durch H<sub>2</sub>-Aufnahme direct in Milchsäure übergeht, während ein anderer Theil unter O-Aufnahme und CO<sub>2</sub>-Entwicklung zerstört wird.

Unzweifelhaft richtig ist diese Auffassung aber für das gleichfalls von Böttlinger<sup>3)</sup> bekannt gemachte Verhalten der Glyoxylsäure gegen Blausäure. Unter ihrem Einfluss liefert die Glyoxylsäure (und zwar in salzsaure Lösung) Glycolsäure und Oxalsäure. Dieser Vorgang steht der Umwandlung des Alloxans durch Blausäure unverkennbar nah und lässt sich in entsprechender Weise formuliren:



Die Phenylglyoxalsäure lässt ein ähnliches Verhalten voraussehen und wird in Bezug darauf im hiesigen Institut untersucht.

Unter die in Rede stehende Kategorie von Reactionen lässt sich ferner einreihen, das von Pagenstecher aufgefundene, später von Schönbein und dann von Schär<sup>4)</sup> näher studirte Verhalten, welches Blausäure gegenüber einer mit Kupferoxydsalz versetzten Lösung von Guajakharz zeigt. Guajak tinktur wird bekanntlich unter diesen Umständen blau gefärbt, d. h. oxydirt. Es lässt sich nun nur

<sup>1)</sup> Die Gegenwart freier Säure ist für die verlangte Wirksamkeit der Blausäure immer nicht günstig.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1621. Ann. d. Chem. 188, 328.

<sup>3)</sup> Ebend. X, 1034

<sup>4)</sup> Ebend. II, 780.

annehmen, dass der dazu erforderliche Sauerstoff aus dem Wasser genommen wird und dass der Wasserstoff des Wassers das vorhandene Kupfersalz reducirt<sup>1)</sup>. Einen Beleg für die Richtigkeit dieser Deutung liefert der Umstand, dass Kupfercyanid dieselbe Reaction veranlasst und sich dabei — unter Entwicklung von Blausäure — zu Cyanür reducirt:



Hat man sich einmal mit der Vorstellung befreundet, dass bei einzelnen chemischen Reactionen die Blausäure so wirke, wie ich es auffasse, d. h. als gleichzeitig oxydirendes und reducirendes Agens, so drängt sich unabweisbar ein weiterer Gedanke auf, den Ströcker, welcher die Reaction zwischen Blausäure und Alloxan zuerst eingehend studirte, bereits angedeutet hat, nämlich der, es möchte auch die physiologische Wirkung der Blausäure auf einen ähnlichen Vorgang zurückzuführen sein.

Reductions- und Oxydationsprocesses laufen beständig im Organismus neben einander her und es wäre sehr denkbar, dass schon eine äusserst kleine Menge Blausäure fähig ist, dieselben an den empfindlichen chemischen Verbindungen im lebenden Thierkörper sehr energisch und plötzlich auszulösen und so die Störungen zu veranlassen, welche das Leben zum Stillstand bringen können.

Die Zulässigkeit dieser Annahme, für welche sich schon jetzt Manches anführen liesse, endgültig zu prüfen, muss der Chemiker dem Physiologen überlassen.

#### 544. O. Wallach und J. Reincke: Ueber Tribrommilchsäure, Bromalide und $\beta$ -Monobromacrylsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 13. December.)

Die folgende Untersuchung der Bromalide wurde von uns nicht in Angriff genommen, um die Zahl wohlfeiler Analogiearbeiten, mit denen die chemische Litteratur beschwert ist, noch unnütz zu vermehren, sondern weil die betreffenden Verbindungen von mehreren Gesichtspunkten aus Beachtung verdienten. Es liess sich nämlich erwarten, dass die Bromalide ähnlich gut krystallisiren würden wie die Chloralide. Dann war aber eine ganze Reihe von Körpern darstellbar, in denen Brom und Chlor sich wechselweise vertreten und eine krystallographische Untersuchung solcher Verbindungen konnte von Interesse werden. Ferner war es voraussichtlich möglich durch Re-

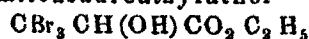
<sup>1)</sup> Schon Schär hat an eine solche Interpretation gedacht, sie aber auf Cyan übertragen wollen und dann aus Gründen verworfen, welche mir nicht zureichend zu sein scheinen (cf. l. c. 785).

duction des Bromalide in derselben Weise zu einer noch nicht bekannten Dibromacrylsäure zu gelangen, wie eine Dichloracrylsäure aus Chloralid gewonnen worden war.

Zur Darstellung von Bromaliden war eine grössere Menge Tribrommilchsäure erforderlich.

Wir bereiteten dieselbe nach der von Pinner angegebenen Methode und erhielten sie zunächst, wie dieser, als bräunliche Flüssigkeit. Von vornherein war an der Reinheit dieser Substanz zu zweifeln. Es ist unwahrscheinlich, dass die Tribrommilchsäure eine Flüssigkeit sein sollte, während die entsprechende gechlorte Säure gut krystallisirt. Es ist dann auch alsbald gelungen (unter Einhalten bestimmter Bedingungen, welche mitzuthellen für die demnächst in den Annalen erscheinende ausführliche Abhandlung vorbehalten bleiben mag) die Säure in grossen Mengen rein zu gewinnen. In diesem Zustande bildet die Tribrommilchsäure erst bei 141—143° schmelzende Krystalle, welche sich leicht aus Aether und Chloroform, aber auch aus wenig Wasser, worin sie leicht löslich sind, umkrystallisiren lassen. Die wässrige Lösung der Säure bringt auf der Haut schmerzhaftige Entzündungen hervor, beim Eindampfen wird sie unter Bräunung zum Theil zersetzt.

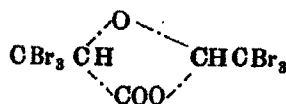
Der Tribrommilchsäureäthyläther



ist fest und krystallisirt in Nadeln.

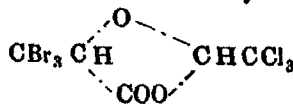
Die Bromalide wurden durch Synthese genau in derselben Weise gewonnen, wie die entsprechenden Chloralide:

Tribrommilchsäure-Tribromäthylidenäther, das Bromalid,



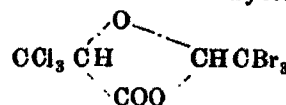
schmilzt bei 158°.

Tribrommilchsäure-Trichloräthylidenäther



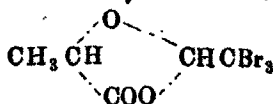
schmilzt bei 132—135°.

Trichlormilchsäure-Tribromäthylidenäther



schmilzt bei 149—150°.

## Milchsäure-Tribromäthylidenäther

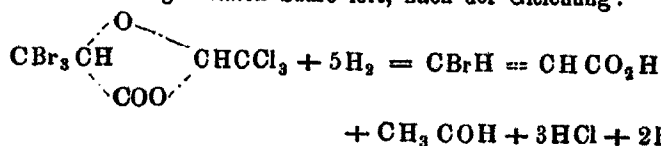


schmilzt bei 95—97°.

Die krystallographische Vergleichung der Formen der Chloralide und Bromalide (die an dieser Stelle auch nicht wiedergegeben werden soll), für welche wir Hrn. Bodewig zu erneutem Dank verpflichtet sind, ergab, dass sämtliche dieser Substanzen, in denen Chlor und Brom sich vertreten, isomerisch sind, was mit den Voraussetzungen, die gemacht werden konnten, vollständig stimmt.

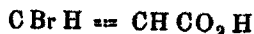
**Monobromacrylsäure.** Zu den Reductionsversuchen wurde nicht Brommilchsäure-Bromalid, sondern das leichter und billiger erhältliche, bei 132—135° schmelzende Brommilchsäure-Chloralid gewählt, von welchem sich gleiche Resultate erwarten liessen. Die Reduction selbst wurde genau in derselben Weise durchgeführt, wie das beim Chloralid beschrieben worden ist. Die erwartete Dibromacrylsäure ist aber bisher nicht erhalten worden:

Die Reduction schreitet vielmehr, wie es scheint, besonders leicht bis zur einfach gebromten Säure fort, nach der Gleichung:



Die so gewonnene Säure, aus Aether oder Chloroform umkrystallisirt, gab Zahlen für Monobromacrylsäure<sup>1)</sup>. Sie schmilzt bei 115—116° und giebt ein aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirendes Silbersalz. In Chloroform ist sie verhältnissmässig schwer löslich. Bei der Elementaranalyse der freien Säure und ihres Silbersalzes mit Bleichromat oder Kupferoxyd konnten bisher eigenthümlicher Weise brauchbare Zahlen für Kohlenstoff nicht erhalten werden. Die bisherigen stimmenden Analysen sind nach der Kopper'schen Methode ausgeführt, an deren Zuverlässigkeit zu zweifeln keine Veranlassung vorliegt.

Ihrer Bildung nach kann die beschriebene Säure nur  $\beta$ -Monobromacrylsäure



sein. Diese Thatsache stellt uns aber in Widerspruch mit vorliegenden

<sup>1)</sup> Eine weitere Untersuchung der Säure wird vorläufig unterbleiben, weil Hr. Pinner vor nun allerdings mehr als 3 Jahren die Untersuchung einer aus Tribrommilchsäure noch darzustellenden Bromacrylsäure nach bestimmten Richtungen in's Auge gefasst hat (vergl. d. Ber. VII, 1501).

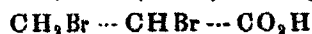
Angaben über die Eigenschaften der beiden durch die Theorie angezeigten Monobromacrylsäuren. Philippi und Tollens<sup>1)</sup> haben nämlich durch BrH-Entziehung aus  $\alpha$ -Dibrompropionsäure



die  $\alpha$ -Monobromacrylsäure



als eine bei 69—70° schmelzende Verbindung dargestellt, während Wagner und Tollens (l. c. 340) aus  $\beta$ -Bibrompropionsäure



ebenfalls durch BrH-Abspaltung die  $\beta$ -Monobromacrylsäure



erhalten haben wollen. Von letzterer Säure wird ausgesagt, dass sie der  $\alpha$ -Säure zum Verwechseln ähnlich sieht und denselben Schmelzpunkt hat. Ein Unterschied zwischen beiden Säuren wurde nur im verschiedenen Aussehen ihrer Kalisalze gefunden.

Aus der obigen Untersuchung geht nun hervor, dass Wagner und Tollens die  $\beta$ -Monobromacrylsäure, welche bei 115° erst schmilzt, nicht unter Händen hatten und es bleibt nur die Annahme übrig, dass das verschiedene Aussehen der erwähnten Kalisalze auf einen zufälligen Umstand zurückzuführen ist, oder dass das Kalisalz der  $\alpha$ -Monobromacrylsäure in zwei Modificationen existirt, von deren Verschiedenheit wir uns dann vorläufig ebensowenig Rechenschaft geben könnten, wie von der Verschiedenheit der bei 51° und der bei 64° schmelzenden Modification der  $\beta$ -Bibrompropionsäure.

Dass aber die  $\beta$ -Bibrompropionsäure von Wagner und Tollens durch BrH-Abspaltung ebenso gut  $\alpha$ - wie  $\beta$ -Bromacrylsäure geben kann, ist einleuchtend, das erstere sogar wahrscheinlicher und damit kann wohl die Annahme als gut begründet gelten, dass die  $\alpha$ -Monobromacrylsäure bei 63—70° schmilzt und sowohl aus  $\alpha$ - wie  $\beta$ -Bibrompropionsäure gewonnen werden kann, die  $\beta$ -Monobromacrylsäure aber zuerst durch Reduction von Bromalid dargestellt worden ist und bedeutend höher schmilzt.

Bei dieser Gelegenheit mag erwähnt werden, dass über die Eigenschaften der den Monobromacrylsäuren entsprechenden Monochloracrylsäuren augenblicklich noch keine vollständige Klarheit herrscht.

Als  $\beta$ -Monochloracrylsäure



ist mit Sicherheit die Säure anzusprechen, welche von Pinner durch Reduction des Trichlormilchsäureäthers, von dem Einen von uns durch

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 171, 333.

Reduction des Chloralids erhalten worden ist, und diese Säure schmilzt bei 84—85°<sup>1)</sup>.

Zweifelhaft war es, ob diese bei 84—85° schmelzende Säure identisch oder isomer mit der von Werigo aus  $\beta$ -Dichlorpropionsäure erhaltenen Säure sei, für welche der Schmelzpunkt sich zu 64—65° angegeben fand. Seit der letztere Forscher diesen Schmelzpunkt mit Bestimmtheit aufrecht erhalten hat<sup>2)</sup> und der indirecte Nachweis geführt worden ist, dass aus  $\beta$ -Brompropionsäure durch BrH-Abspaltung nicht  $\beta$ -, sondern  $\alpha$ -Monobrompropionsäure entsteht, wird die Annahme erlaubt sein, dass die  $\beta$ -Dichlorpropionsäure sich ebenso verhält und Werigo's bei 64—65° schmelzende Säure  $\alpha$ -Monochloracrylsäure ist.

Die Sicherheit dieses Schlusses wird beeinträchtigt durch eine ganz neue Angabe von Beckurts und Otto<sup>3)</sup>, nach welcher aus ihrer  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure



aus der durch HCl-Abspaltung nur eine  $\alpha$ -Säure entstehen kann, eine Monochloracrylsäure erhalten wird, welche flüssig ist und bei 176—181° siedet.

Es muss dahingestellt bleiben, ob das Flüssigbleiben dieser Säure nicht nur durch hartnäckig anhaftende Verunreinigungen bewirkt wird, wie das bei der  $\beta$ -Monochloracrylsäure erfahren wurde.

Anderenfalls wären in Bezug auf die Eigenschaften der Monochloracrylsäure Widersprüche zu beseitigen, welche sich wohl leicht werden lösen lassen.

<sup>1)</sup> Die Herren Beckurts und Otto scheinen (nach d. Ber. X, 1950, Anmerk. 2) ganz übersehen zu haben, dass eine flüssige Säure von Pinner gar nicht existirt (Ber. X, 570). W.

<sup>2)</sup> Die Herren Werigo und Melikoff sind zu ihrer dankenswerthen Mittheilung (X, 1095) durch das Uebersehen eines Druckfehlers veranlasst worden, welcher sich in der Abhandlung von Hunkus und mir (Ber. X, 569) befindet, welcher aber gleich im folgenden Heft (Seite 740) verbessert worden ist. Die Identität ihrer Säure mit der aus Chloralid erhaltenen war nie als sicher betrachtet worden. W.

<sup>3)</sup> Diese Berichte X, 1948.

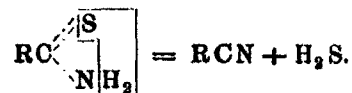


## 545. H. Leo: Ueber substituirte Thiamide.

(Mitgetheilt aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 13. December 1877.)

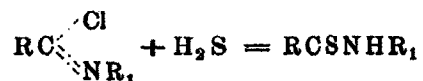
Die Darstellung und das Studium substituirter Thiamide, welche vor Beginn dieser Arbeit noch unbekannt waren, schienen in vielfacher Beziehung von Interesse zu sein. Besonders liess sich erwarten, dass diese Verbindungen eine grössere Beständigkeit zeigen und daher ihre Constitution mit grösserer Sicherheit würden nachweisen lassen als dies bei den einfachen Thiamiden bisher der Fall war. Diese zerfallen bekanntlich leicht in Schwefelwasserstoff und Säurenitril, wie folgende Gleichung zeigt:



Eine derartige leichte Schwefelwasserstoffabspaltung liess sich aber bei substituirten Thiamiden, welche höchstens ein Wasserstoffatom im Amidrest haben, nicht erwarten.

Die Bildung solcher substituirter Thiamide war bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die von Wallach<sup>1)</sup> entdeckten Säureimidchloride zu erwarten. Es musste dann die Einwirkung in analoger Weise stattfinden wie beim Wasser, welches die Imidchloride unter Abspaltung von Salzsäure in die Amide der gewöhnlichen Carbonsäure zersetzt.

Folgende Gleichung möge zur Veranschaulichung dienen:



Ich unternahm es schon vor längerer Zeit<sup>2)</sup> auf Veranlassung des Herrn Prof. Wallach das Verhalten der Imidchloride gegenüber Schwefelwasserstoff und die hierbei gebildeten Produkte zu untersuchen.

Die Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoff auf das Benzimidchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CClNC}_6\text{H}_5$  findet, wie schon vorläufig berichtet wurde<sup>2)</sup>, unter Salzsäureentwicklung statt. Die anfangs fast farblose Benzol-Lösung des Chlorids färbt sich schon nach kurzer Zeit gelbroth, während sich an der Gefässwand eine harte Kruste von gelben Krystallen ansetzt. Diese wurden von der Benzollösung, aus der sich noch eine beträchtliche Menge der gebildeten Substanz absetzte, getrennt und hierauf zuerst aus Benzol, dann aus Alkohol

<sup>1)</sup> Ann. d. Ch. 184. p. 1.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1216.

und Aether umkrystallisirt. Man erhält sie dann in prachtvollen, schwefelgelben, anscheinend quadratischen Tafeln, die bei  $93^{\circ}$  anfangen zu erweichen und bei  $95\text{--}97^{\circ}$  schmelzen. Gemäss den Analysen kommt ihnen die erwartete Formel  $C_{13}H_{11}NS$  zu. Die entstandene Verbindung, welche Thiobenzanilid genannt werden muss, ist nach meiner vorläufigen Veröffentlichung auch von Bernthsen<sup>1)</sup> auf zwei verschiedene Arten erhalten worden, nämlich durch Einwirkung von  $H_2S$  resp.  $CS_2$  auf Benzenylamidine.

Der Einwirkung von Schwefelwasserstoff wurde ferner in Benzollösung ausgesetzt das Benztoluididchlorid, welches zu dem Zwecke analog den übrigen Säureimidchloriden durch Vermischen von Benztoluidid mit  $PCl_5$  dargestellt wurde. Die Wechselwirkung mit  $H_2S$  geht in derselben Weise vor sich wie bei der Anilinverbindung unter Abspaltung von Salzsäure. Das Thiobenztoluidid, welches sich an der Gefässwand in Gestalt schöner, sternförmig gruppirt, gelber Krystallnadeln absetzt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde, schmilzt bei  $128\frac{1}{2}\text{--}129\frac{1}{2}^{\circ}$ .

Schliesslich wurde noch das Thiacetanilid dargestellt, welches sich auf ganz ähnliche Weise bildet, wenn man das Produkt der Einwirkung von  $PCl_5$  und Acetanilid, also die entstandenen Acetanilidchloride mit dem gebildeten  $POCl_3$ , in trockenem Benzol löst und durch die Lösung Schwefelwasserstoff leitet. Die Reinigung des Thianilids wird jedoch sehr erschwert durch ein mitgebildetes dunkelbraunes, phosphorhaltiges Oel, welches die gebildeten Krystalle durchzieht, und von dem es sich durch Krystallisiren kaum trennen lässt. Durch Behandeln des Reactionsproduktes mit wässriger Natronlauge gelangt man jedoch zum Ziel.

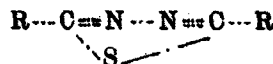
Das Thiacetanilid, welches sich hierin löst, wird auf diese Weise von den übrigen Produkten getrennt und aus der Lösung durch Salzsäure gefällt, indem es sich in schönen Nadeln absetzt. Nach einigem Umkrystallisiren erhält man das Thiacetanilid in schönen, schwach hellgelben Nadeln, die bei  $74\frac{1}{2}\text{--}76^{\circ}$  schmelzen.

Was das Verhalten der so gebildeten substituirten Thiamide betrifft, so characterisiren sich dieselben zunächst als schwache Säuren. Sie sind in wässriger Natronlauge schon in der Kälte löslich und werden durch Säuren aus dieser Lösung unverändert gefällt. Diese Eigenschaft bietet ein gutes Mittel zur Trennung der substituirten Thiamide von den entsprechenden gewöhnlichen Säureamiden.

Einem genaueren Studium wurde von mir besonders das Thiobenzanilid unterworfen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1238.

Zunächst wurde die Einwirkung von Jod auf dasselbe versucht. Während die einfachen Thiamide bei Einwirkung von Jod nach der Entdeckung von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> Verbindungen der Form



geben, wirkt auf das Thiobenzanilid Jod gar nicht ein.

Es wurden ferner Versuche angestellt, um durch Verseifung des Thiobenzanilids die entsprechende Thiobenzoësäure darzustellen. Doch gelingt dies nicht, indem beim Erhitzen mit wässriger Salzsäure unter Schwefelwasserstoffabspaltung Benzoësäure gebildet wird.

Wird dagegen Thiobenzanilid mit alkoholischen Kalilauge im zugeschmolzenen Rohre auf 150° erwärmt, oder ein Gemenge des Thianilids mit trockenem PbO im Reagenzylinder erhitzt, so wird unter gleichzeitiger Erzeugung von KSH resp. PbS Benzanilid gebildet. Eine so leichte Ueberführung eines Thiamids in das Amid der entsprechenden Carbonsäure ist bisher wegen der leichten Zersetzlichkeit der einfachen Thiamide in Cyanid und Schwefelwasserstoff nicht möglich gewesen. Jedenfalls beweist diese Bildung wenigstens für das Thiobenzanilid ziemlich bestimmt die doppelte Bindung des Schwefels.

Mit salzsaurem Anilin geschmolzen giebt das Thiobenzanilid nach der von Bernthsen<sup>2)</sup> für die Thiamide entdeckten allgemeinen Reaction Benzenyldiphenylamidin.

Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten des Thiobenzanilids beim Erhitzen für sich. Nachdem das Thianilid geschmolzen, steigt die Temperatur rasch bis über 360° und es destillirt unter Schwefelwasserstoffentwicklung eine gelbbraune Flüssigkeit über, die beim Erkalten zu einer schön straligen Masse erstarrt. Dieselbe wurde in Alkohol und Aether gelöst und es krystallisiren dann neben unverändertem Thiobenzanilid prachtvolle, völlig farblose, harte, prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 111½—112½ aus, welche die Zusammensetzung C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> haben. Die Constitution dieser Verbindung konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Ausser der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Säureimidchloride wurde auch versucht, ob Mercaptane oder Mercaptide in analoger Weise wirken. Die Untersuchung wurde auf die Einwirkung von Aethylsulfhydrat auf Benzanilidchlorid beschränkt, führte jedoch vorläufig zu keinem Resultat.

<sup>1)</sup> Diese Berichte II, 645.

<sup>2)</sup> Ann. d. Ch. 184. S. 313.

Eine nähere Untersuchung der beschriebenen Verbindungen und Versuche, welche bezwecken, die in vorliegender Arbeit ausgeführte Bildungsweise substituierter Thiamide auch mit andern Imidchloriden zu versuchen, sind bereits in Angriff genommen.

546. H. Laiblin: Zur Kenntniss des Nicotins.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 13. December.)

Vor längerer Zeit wurde von Wallach und Claisen<sup>1)</sup> eine Arbeit über die Oxydation stickstoffhaltiger Körper veröffentlicht, in welcher zunächst das Verhalten einiger möglichst einfacher Verbindungen gegen Kaliumpermanganat mitgetheilt wurde, mit der in der Abhandlung ausdrücklich ausgesprochenen Absicht, dass dieses Verfahren der Oxydation zur Aufklärung der Constitution complicirter stickstoffhaltiger Körper demnächst angewandt werden solle. — Diese Aufgabe ist im hiesigen chemischen Institut denn auch nach verschiedenen Richtungen weiter verfolgt und ich speciell bin schon vor mehr als Jahresfrist von Wallach veranlasst worden, eine Untersuchung des Nicotins nach dieser Seite hin in Angriff zu nehmen, deren erste Resultate ich in Folgendem mittheilen möchte.

Das Ausgangsmaterial wurde von mir selbst aus mehreren Centnern Tabak dargestellt und sehr sorgfältig gereinigt. Dasselbe ist vollkommen farblos und destillirt vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen 240—242° (uncorrigirt; Thermometer im Dampf) — ein Siedepunkt, der vollständig mit dem in der neuesten Zeit von Landolt<sup>2)</sup> angegebenen übereinstimmt.

Durch eine Reihe von Versuchen zeigte sich alsbald, dass bei Einwirkung geringer Quantitäten  $MnO_4K$  auf Nicotin (z. B. 2 Theile des ersteren auf 1 Theil des letzteren) schwer isolirbare Produkte entstehen, mit deren Untersuchung ich zur Zeit beschäftigt bin. In weit schönerer und glatter Weise geht der Process vor sich, wenn man die Menge des  $MnO_4K$  so weit steigert, dass dasselbe in der Kälte nicht mehr entfärbt wird.

Lässt man in die klare und farblose Lösung von 10 Gr. Nicotin in 500 Gr.  $H_2O$  in kurzen Zwischenräumen und unter Umschütteln die Oxydationsflüssigkeit (60 Gr.  $MnO_4K$  auf 2000 Gr.  $H_2O$ ) einfließen, so wird dieselbe mit grosser Leichtigkeit entfärbt und ist es erst ganz zuletzt nothwendig den Kolben auf das Wasserbad zu bringen, um die Reaction zu beendigen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1237.

<sup>2)</sup> Annalen der Chemie 189, S. 318.

Das Filtrat vom ausgeschiedenen Manganoxydhydrat ist bei gut geleiteter Operation nahezu farblos und hinterlässt beim Verdampfen auf dem Wasserbade eine schwach gelbliche Salzmasse. Heisser Alkohol löst hieraus die organische Verbindung, während reines kohlensaures Kali zurückbleibt.

Die alkoholische Lösung, bis zu dem Punkte eingeeengt, wo sich ein eigenthümliches Schillern darin wahrnehmen lässt — herrührend von der Ausscheidung einer Menge winziger Krystallplättchen — erstarrt beim Abkühlen vollständig zu einem Brei von organischem Kalisalz. Dasselbe wird an der Pumpe abgesogen und aus heissem Alkohol auf gleiche Weise umkrystallisirt; in diesem Zustande bildet es rein weisse, fettig glänzende und ungemein hygroskopische Blättchen.

Aus der mit HCl angesäuerten wässrigen Lösung derselben die organische Säure durch Chloroform oder Aether auszuschütteln, erwies sich als unthunlich, da sie in diesen Vehikeln nahezu unlöslich ist.

Die concentrirte Lösung wurde daher mit  $\text{AgNO}_3$  versetzt, der entstehende flockige Niederschlag von schwer löslichem Silbersalz auf dem Filter etwas ausgewaschen, in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Aus dem eingeeengten Filtrat schießt eine Säure in gelblichen Nadeln an, die man durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder Wasser leicht farblos erhält. Dieselbe schmilzt bei  $225\text{--}227^\circ$  (uncorr.) und führte die Analyse auf die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ .

Einen Körper dieser Zusammensetzung will aber — wie die Literatur ausweist — schon Huber <sup>1)</sup> durch Oxydation des Nicotins mit Chromsäuremischung erhalten haben. Huber hat indess diese Arbeit nicht weitergeführt, wohl aber finden sich eingehende Notizen über die Huber'sche Säure in einer grösseren-Abhandlung von Weidel <sup>2)</sup> vor. Letzterer oxydirte Nicotin mit  $\text{NO}_3\text{H}$  und kam hierbei auf eine Säure, die er mit derjenigen Huber's identifizierte, ihr aber die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$  zuwies.

Meine Aufgabe war deshalb, festzustellen, ob ich es mit der Säure Weidel's zu thun hatte; alle einschlägigen Versuche gaben hierauf eine bejahende Antwort. In erster Linie wurde durch krystallographischen Vergleich meines Platin- und Kalksalzes mit den von Weidel angegebenen Messungen die absolute Identität der in Frage stehenden Verbindungen bewiesen. Ausserdem verschaffte ich mir durch Oxydation des Nicotins mit  $\text{NO}_3\text{H}$  die Nicotinsäure Weidel's und fand ihren Schmelzpunkt gleichliegend mit dem bei meiner Säure beobachteten.

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie 141, S. 271.

<sup>2)</sup> Ebendas. 165, S. 328.

Eine wesentliche Differenz hingegen weisen Weidel's und meine Analysen auf, aus welcher letzteren sich, wie oben bemerkt, entschieden eine Säure der Formel  $C_6H_5NO_2$  ergibt.

Da dieser Unterschied nur an der Hand von Zahlen klar gelegt werden kann, so sei es erlaubt, ausnahmsweise den Raum dieser Blätter mit möglichst gedrängt gefassten analytischen Belegen in Anspruch zu nehmen, während näheres Eingehen auf die von mir dargestellten Verbindungen u. s. w. einer ausführlichen Abhandlung vorbehalten werden muss.

Die procent. Zusammensetzung der beiden ganz verschiedenen Formeln  $C_{10}H_8N_2O_3$  und  $C_6H_5NO_2$  sowie ihrer Salze ist in den meisten Bestandtheilen eine nahezu gleiche, dies der Grund, dass aus dem sehr bedeutenden von mir geschafften analytischen Material nur diejenigen Zahlen ihren Platz finden, welche die Differenz in augenfälliger Weise hervortreten lassen.

Analysen der Säure.  
(Hauptdifferenz im Stickstoffgehalt.)

	$C_6H_5NO_2$ verlangt	gefunden	$C_{10}H_8N_2O_3$ verlangt
C	58.53	58.74	58.82
H	4.06	4.3	3.92
N	11.38	a) 11.99 b) 12.19 c) 11.93 d) 12.02 e) 11.08 f) 11.05.	

a—d incl. sind volumetrische Bestimmungen nach der gewöhnlichen Methode von Dumas mit etwas grossem Resultate, das übrigens, wie man sieht, der Fehlergrenze für diese Art der Analyse nahe liegt.

e—f sind nach der Will-Varrentrapp'schen Methode ausgeführt und als metall. Platin oder Platinsalmiak bestimmt.

Platindoppelverbindung der Säure.

	$(C_6H_5NO_2)_2 + 2HCl + PtCl_4$ verlangt	gefunden	$2(C_{10}H_8N_2O_3) + 3HCl + 3PtCl_4$ verlangt
C	21.87	a) 22.16 b) 21.92 c) 21.86	— 23.37
H	1.82	a) 1.95 b) 1.95 c) 1.99	— 1.85
N	4.25	—	— 5.45
Pt	29.98	a) 29.66 b) 29.64 c) 29.60	— 28.84
Cl	32.35	a) 32.85 b) 32.92	31.12

Krystallwasserbestimmung bei 115° C.

	$2H_2O$ verlangen	gefunden	$4H_2O$ verlangen
$2H_2O$	5.18	a) 5.6 b) 5.40 c) 5.39	6.48

a und b ist der Verlust beim Trocknen in der Liebig'schen Röhre bei 115° C.

c der Verlust bei wochenlangem Trocknen über  $H_2SO_4$ , wobei also alles Wasser entzogen wird.

Von den Verbrennungen sind a und b mit  $CuO$  und Silberspirale, c hingegen mit chromsaurem Blei ausgeführt.

Bei der Cl-Bestimmung beträgt der Chlorgehalt der angewandten Menge gebrannten Marmors 0.25 pCt., durch welchen Abzug das etwas hohe Resultat wesentlich besser würde.

Zur Analyse wurde Salz aller Krystallfractionen genommen und dasselbe in jedem Falle bei  $115^\circ$  getrocknet.

Die Platinverbindung



stellt ungemein gross ausgebildete Krystalle dar, erhalten durch Zusatz von Platinchlorid zu einer concentrirten Lösung von Nicotinsäure in Salzsäure, wobei sie in einigen Tagen anschliessen. Sie werden aus heissem Wasser und einigen Tropfen Salzsäure umkrystallisirt.

Kalialz.

	$C_6H_4KNO_2$ verlangt	gefunden
K	24.27 pCt.	a) 24.77 b) 24.62

Das Kali bestimmt als schwefelsaures Salz.

Die Verbindung stellt blendend weisse Blättchen dar, leicht löslich in heissem Alkohol, zerfliesslich an der Luft. Aether fällt dieselbe aus der concentrirten alkoholischen Lösung.

Silberverbindung.

	$C_6H_4AgNO_2$ verlangt	gefunden	$2(C_{10}H_7AgN_2O_3) + 3AgNO_3$ verlangt
C	31.30	31.13	21.2
H	1.74	2.20	1.23
N	6.08	—	8.65
Ag	46.95	a) 46.83 b) 46.94	47.7.

Erhalten aus der Kalk- oder Kaliverbindung der Säure durch genaues Ausfällen mit  $AgNO_3$  und Umkrystallisiren des Niederschlags aus siedendem Wasser. Stellt in diesem Zustande lange, verfilzte Nadeln dar, die nahezu licht- und luftbeständig sind. (Analysen des direct erhaltenen Niederschlags, wie ihn Weidel verwendet, ergaben nie übereinstimmende Resultate.)

Salzsäureverbindung.

	$C_6H_5NO_2 + HCl$ verlangt	gefunden	$2(C_{10}H_8N_2O_3) + 3HCl$ verlangt
C	45.14	45.05	46.37
H	3.76	4.06	3.66
N	8.78	—	10.82
Cl	22.26	a) 22.10 b) 22.11	20.57

Die Verbindung wurde erhalten durch Auflösen der Nicotinsäure in verdünnter Salzsäure und freiwilligen Verdunsten der Lösung in grossen, glänzenden Prismen.

Zur Analyse ist dieselbe über  $H_2SO_4$  getrocknet.

## Kalksalz.

	$(C_6H_7NO_2)_2Ca$ verlangt	gefunden	$2(C_{10}H_7CaN_2O_3) + 3(C_{10}H_6CaN_2O_3)$ verlangt
C	50.70	—	51.19
H	2.81	—	2.73
N	9.85	a) 10.08 b) 10.30 c) 10.24	11.94
Ca	14.09	a) 14.06 b) 13.90	13.77

Krystallwasserbestimmung bei  $115^\circ$ .

	Theorie	gefunden	Theorie
$5H_2O$	24.06 pCt.	a) 24.18 b) 23.97	$19H_2O$ 22.59

Die Verbindung  $(C_6H_7NO_2)_2Ca + 5H_2O$  ist erhalten durch Neutralisation einer Nicotinsäurelösung mit Kalkmilch (aus gebranntem Marmor).

Beim langsamen freiwilligen Verdunsten der Lösungen schiebt sie in äusserst grossen, messbaren Krystallen oder Krystallcomplexen an, die erst nach sehr langer Zeit zu verwittern beginnen. Zur Analyse wurde bei  $115^\circ C.$  getrocknet und Salz der verschiedensten Darstellungen verwendet. Die Stickstoffbestimmungen sind volumetrisch ausgeführt nach der Dumas'schen Methode.

Durch die vorstehenden Analysen wird die Richtigkeit der von mir angenommenen Formel  $C_6H_7NO_2$  für die aus dem Nicotin durch Einwirkung von Kaliumpermanganat gewonnene Säure — die ich auch Nicotinsäure nennen will — bewiesen. Zugleich zeigt sich, wie bedeutend einfacher sich die Zusammensetzung aller Verbindungen gestaltet, wenn man diese richtige Formel zu Grunde legt. Nimmt man endlich dazu, dass die Salze der Säure ziemlich glatt bei der Destillation mit etwas Kalk, Pyridin<sup>1)</sup> liefern, so ist ihr Charakter als Pyridincarbonsäure  $C_5H_4N \dots COOH$  gegeben und damit der Erkenntnis der Constitution des Nicotins ein Schritt näher gerückt.

<sup>1)</sup> Ansbeute an reinem Pyridin aus 20 Gr. nicht entwässerten Kalksalzes nahezu 5 Gr.

## Analyse des Platinsalzes:

$(C_5H_5N)_2 + 2HCl + PtCl_4$  verlangt: Pt 34.61 pCt. Gefunden 34.54 pCt.



**547. C. von Than: Berichtigung.**

(Eingegangen am 10. December.)

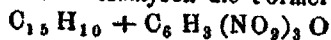
Bei der Revision der Correctionsrechnungen stellte es sich heraus, dass sich bei den Berechnungen für die vorläufige Anzeige „über die Verbrennungswärme des Knallgases in geschlossenen Gefässen“ (diese Berichte X, 947) kleine Fehler eingeschlichen hatten. Bei der Berechnung der Werthe von  $c_v$  ist aus Versehen  $+d$  statt  $-d$  genommen, und ausserdem die Correction wegen der Verschiedenheit der Temperatur des Quecksilberfadens weggeblieben. Berichtigt man diese Correctionen, so erhält man für  $c_v = 2.02216$  und bei dem Controllversuch für  $c_{v,h} = 33.964$ .

**548. Rud. Fittig und Ferd. Gebhard: Ueber das Fluoranthren, einen neuen Kohlenwasserstoff im Steinkohlentheer.**

(Eingegangen am 17. December.)

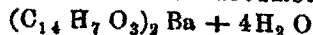
Bei Gelegenheit der ersten Untersuchung über das Phenanthren sprach der Eine von uns Herrn Dr. Greiff, dem er das Material zu dieser Arbeit verdankte, die Bitte aus, ihm womöglich in der Fabrik aus den Oelen durch Destillation und Abpressen festes wenn auch unreines Phenanthren abscheiden zu lassen. Hr. Dr. Greiff hatte darauf die Güte, eine grössere Quantität fester Kohlenwasserstoffe von annähernd dem Schmelzpunkt des Phenanthrens zu schicken. Versuche, daraus Phenanthren oder Phenanthrenderivate darzustellen, ergaben indess ein negatives Resultat und bei einem Destillationsversuch zeigte sich denn, dass die Masse kein Phenanthren enthielt, sondern aus weit höher siedenden Kohlenwasserstoffen bestand. Sie wurde als zu dem damaligen Zweck untauglich, einstweilen bei Seite gesetzt. Im letzten Jahre nun haben wir in Gemeinschaft mit Hrn. E. Hintz die Untersuchung dieser Masse wieder aufgenommen und dabei einige interessante Beobachtungen gemacht. Die Masse ist sehr reich an Pyren. Hr. Hintz hat dieses daraus in grösserer Menge und in so reinem Zustande dargestellt, wie es wohl noch kein Chemiker unter Händen gehabt hat. Bei der Abscheidung desselben mittelst der Pikrinsäure-Verbindung nach der Methode von Graebe wird regelmässig ein anderer Kohlenwasserstoff mit ausgefällt, dessen Pikrinsäure-Verbindung in Alkohol ebenfalls schwer löslich ist. Eine Trennung der beiden Kohlenwasserstoffe ist nur durch wiederholtes Umkrystallisiren der Pikrinsäure-Verbindungen, Abscheidung der Kohlenwasserstoffe daraus, Umkrystallisiren dieser, abermalige Ueberführung in die Pikrinsäure-Verbindung u. s. w. möglich. Durch diese etwas zeitraubenden Operationen aber gelingt es, beide Kohlenwasserstoffe

ganz rein darzustellen. Von diesen ist der Eine bis jetzt nicht beschrieben. Er ist leichter löslich in Alkohol als das Pyren, lässt sich aber durch Umkrystallisiren allein nicht davon trennen. In ganz reinem Zustande krystallisirt er in langen breiten, stark glänzenden Blättern, die bei 109° schmelzen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{15}H_{10}$ . Er enthält also nur ein Kohlenstoffatom mehr als das Anthracen und Phenanthren. Die Pikrinsäure-Verbindung, für welche mehrere Analysen die Formel

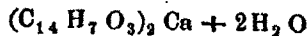


ergaben, krystallisirt aus Alkohol in langen, röthlich gelben Nadeln, die constant bei 182—183° schmelzen. In rauchender Salpetersäure löst sich der Kohlenwasserstoff unter ziemlich heftiger Reaction auf und beim Erkalten scheiden sich lange, gelbe, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln äusserst schwer lösliche Nadeln ab, die bei 300° noch nicht schmelzen. Die Analyse zeigte, dass dieser Körper die Trinitroverbindung des neuen Kohlenwasserstoffs  $C_{15}H_7(NO_2)_3$  ist.

Sehr interessant ist das Verhalten des neuen Kohlenwasserstoffs bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure. Unter Entwicklung von Kohlensäure wird er dadurch, wie das Phenanthren, in ein Gemenge von einem Chinon und einer Säure verwandelt, die man durch Behandeln mit kohlensaurem Natrium leicht von einander trennen kann. Das Chinon haben wir noch nicht eingehender untersucht. Wir werden später darauf zurückkommen. Die Säure wird aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure als ein röthlicher Niederschlag gefällt. Man reinigt sie am besten durch Darstellung ihres in Wasser ziemlich schwer löslichen Calciumsalzes. Sie krystallisirt aus siedendem Wasser und aus wässrigem Alkohol in schönen, langen, röthlich gefärbten Nadeln, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und bei 191—192° schmelzen. Die Analyse ergab die Formel  $C_{14}H_8O_3$ . Sie ist einbasisch. Das Bariumsalz

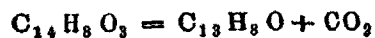


scheidet sich aus der wässrigen Lösung in kleinen, gelben Warzen ab. Das Calciumsalz

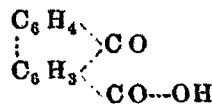


krystallisirt in kleinen, goldgelben Nadeln. Die Säure ist isomerisch mit dem Oxyanthrachinon, aber sie hat mit diesem nichts weiter als die empirische Formel gemein. Sie ist eine wirkliche Säure, die unzweifelhaft die Gruppe COOH enthält, denn sie löst sich augenblicklich in Ammoniak und kohlensauren Alkalien und in wässriger Lösung wird sie auch durch kohlensaures Barium und kohlensaures Calcium sehr leicht neutralisirt. Ihre Constitution ergibt sich aus den Zersetzungsprodukten, welche sie beim Erhitzen mit Zinkstaub und Aetzkalk liefert. Bei der Destillation über Zinkstaub geht sie fast

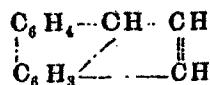
quantitativ in Fluoren über, welches nur mit einer kleinen Menge des rothen Körpers verunreinigt ist, der auch bei der Darstellung von Fluoren aus Diphenylenketon entsteht. Die Zersetzung mit Aetzkalk erfolgt erst bei hoher Temperatur, es verflüchtigt sich ein rothgelbes schwierig erstarrendes Oel, aus welchem man durch Lösen in verdünntem Alkohol die charakteristischen, gelben Krystalle des Diphenylenketons erhält. Die Säure spaltet sich also beim Erhitzen mit Kalk nach der Gleichung



in Kohlensäure und Diphenylenketon und die gleiche Zersetzung findet beim Erhitzen mit Zinkstaub statt, nur wird das Diphenylenketon weiter zu Diphenylenmethan reducirt. Die Säure ist danach als Diphenylenketoncarbonsäure



aufzufassen. Eine Säure von dieser Constitution wird sich aus einem Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{10}$  aber nur bilden, wenn diesem die Constitution



zukommt, wenigstens erklärt, wie wir glauben, diese Formel von allen möglichen das Verhalten des Kohlenwasserstoffs am besten. Der neue Kohlenwasserstoff steht danach zu dem Fluoren in ähnlicher Beziehung wie das Phenanthren zum Diphenyl und das ist der Grund, weshalb wir denselben als Fluoranthren bezeichnen.

Die verhältnismässige Leichtigkeit, mit welcher sich aus diesem Rohmaterial das Pyren gewinnen lässt, war die Veranlassung auch diesen Kohlenwasserstoff etwas genauer zu untersuchen. Hr. Hintz, der mit dieser Arbeit noch beschäftigt ist, hat, was die nächsten Abkömmlinge betrifft, im Allgemeinen die Angaben von Graebe bestätigt gefunden, allein Graebe scheint weder den Kohlenwasserstoff, noch die Derivate in ganz reinem Zustande unter Händen gehabt zu haben. Das ganz reine Pyren krystallisirt in prachtvoll glänzenden, compacten Krystallen, die dem monoklinen System angehören, die Combination Prisma mit der Basis zeigen und tafelförmig nach der Basis ausgebildet sind. So lange das Pyren in Blättern krystallisirt, ist es mit anderen Kohlenwasserstoffen verunreinigt. Es schmilzt bei 148—149°. Die Pikrinsäure-Verbindung, welche prachtvoll krystallisirt, schmilzt bei 222°, das Mononitropyren bei 149.5—150.5°.

In Bezug auf das Verhalten des Pyrens bei der Oxydation weichen Hrn. Hintz' Beobachtungen erheblich von denen Graebe's ab, die

Resultate sind indess noch nicht mit genügender Schärfe festgestellt und wir wollen deshalb die Mittheilung derselben noch verschieben.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich zugleich noch erwähnen, dass Hr. Schmitz im hiesigen Laboratorium das von mir vor einiger Zeit aus Diphenylketon dargestellte Diphenylmethan genau mit dem von Barbier untersuchten Fluoren verglichen und die vollständige Identität der beiden Kohlenwasserstoffe nachgewiesen hat. Die Angaben von Barbier sind indess nicht ganz correct, weil in seinem Material noch andere Kohlenwasserstoffe enthalten waren. Ausserdem hat Hr. Schmitz die Phenylbenzoesäure untersucht und glaubt dadurch den Nachweis liefern zu können, dass in ihr und folglich auch im Phenanthren das eine in das Diphenyl eingetretene Kohlenstoffatom in der Orthostellung zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolgruppen steht. Die Arbeit ist ganz abgeschlossen und wird demnächst in den Annalen ausführlich publicirt werden.

Strassburg, den 10. December 1877.

#### Nachschrift.

Nachdem die obige Notiz schon zusammengestellt war, erhalte ich soeben das 18. Heft dieser Berichte, welches eine sehr interessante Abhandlung von Guido Goldschmidt über das Idryl enthält. Darin wird ein Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{10}$  beschrieben, der unzweifelhaft identisch mit dem obigen Fluoranthren ist. Die kleinen Abweichungen in den Angaben erklären sich wohl genügend aus dem Umstande, dass Goldschmidt erheblich geringere Mengen von dem Kohlenwasserstoff unter Händen hatte, als wir.

Strassburg, den 12. December 1877.

Fittig.

#### 549. Phil. Zoeller u. E. A. Grete: Ueber Ammoniumnitritbildung. (Eingegangen am 13. December.)

Die von Schönbein beobachteten Bildungsweisen des Ammoniumnitrits sind, abgesehen von ihrem wissenschaftlichen Interesse, für die Pflanzenernährung von der allergrössten Bedeutung<sup>1)</sup>. Von verschiedener Seite erhoben sich jedoch Zweifel gegen die Angaben Schönbein's; insbesondere war es Bohlig<sup>2)</sup>, welcher darzuthun sich bemühte, dass es Schönbein nicht mit einer Bildung aus Stickstoff und den Elementen des Wassers zu thun hatte, sondern nur mit einer Condensation des in der Atmosphäre bereits vorhandenen Am-

<sup>1)</sup> Liebig, Agriculturchemie, 9. Aufl. pag. 61 ff.

<sup>2)</sup> Liebig's Annalen 125, 21.

moniumnitrits. Carius<sup>1)</sup> bewies später, dass feuchter Stickstoff und fertiges Ozon selbst bis zur Grenze der Zersetzung des Letzteren erhitzt, niemals Ammoniumnitrit bildeten. Berthelot<sup>2)</sup> kam in neuester Zeit zu gleichem Resultat: Fertigt gebildetes Ozon und feuchte atmosphärische Luft oder feuchter Stickstoff veranlassen weder Nitrit- noch Nitratbildung.

Wie uns scheint, behandeln die Versuche von Carius und Berthelot eine neue Frage; Schönbein arbeitete ja nicht mit fertig gebildetem Ozon; auch wurde nicht allgemein angenommen, dass dieses der Ausgangspunkt der Ammoniumnitritbildung sei; vielmehr hat man Ozon, Wasserstoffhyperoxyd und Ammoniumnitrit nur in der Weise mit einander in Beziehung gebracht, dass die Vorgänge, welche eine Ozonbildung bedingen, auch eine solche von Wasserstoffhyperoxyd und Ammoniumnitrit veranlassen können. Wie dem aber auch sei, uns schienen vor allem Versuche nöthig, welche die von Schönbein beobachteten Thatsachen erhärten, oder aber dieselben widerlegen.

Zunächst experimentirten wir mit dem Wasser, welches durch Verbrennen von H in atmosphärischer Luft erhalten war; es ergab eine bedeutende Reaction auf  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ , sowohl mit dem vorsichtig bereiteten Nessler'schen Reagens, als auch mit durch einige Tropfen Salzsäure oder Essigsäure versetztem Jodkaliumstärkekleister. Die andern ausserordentlich zahlreichen und mannigfaltig variirten Versuche — durch 2 Monate hindurch wurde fast jeden Tag ein grosser Gasometer voll H verbrannt, — wurden mit reinem und vollkommen von ihren Stickstoffverbindungen, ja selbst von organischem Staube befreiten Luft unternommen; denn wurde mit reinem H und ungereinigter Luft, oder mit ungereinigtem H<sup>3)</sup> und gereinigter Luft experimentirt, so erhielten wir stets im gebildeten  $\text{H}_2\text{O}$  starke Ammoniumnitritreaction. Zur Reinigung wurde sowohl der H, als auch die Luft durch zwei Waschapparate mit Kaliumpermanganatlösung, zwei hohe Kaliröhren, zwei hohe Bimstein-Schwefelsäureröhren und schliesslich noch durch eine Lösung von Nessler'schem Reagens geleitet. Letzteres wurde übrigens nicht mehr beim Durchleiten des gereinigten H und der Luft verändert und wurde daher bei verschiedenen Versuchen fortgelassen.

Die Wasserstoffflamme, 3—4 Mm. hoch, brannte in einem weitbauchigen Glaszylinder, welcher unten mit einem wohlgereinigtem, mit reinem Paraffin überzogenen Kork, später mit ausgekochtem Gummistopfen verschlossen war; sie hatten zwei Oeffnungen für die

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 174, 81.

<sup>2)</sup> Compt. rend. T. 84, pag. 61.

<sup>3)</sup> Nicht gereinigter H durch Nessler'sches Reagens geleitet, gab eine Reaction auf  $\text{NH}_3$ .

Luftzuleitungsröhre und für die Platinlöthrohrspitze, aus der der H brannte. Oben war der Cylinder in eine rechtwinklig gebogene Spitze ausgezogen, durch welche er mit der das Wasser verdichtenden Glasvorlage verbunden war, an der dann nach Einschaltung einer kleinen Waschflasche die Bunsen'sche Saugpumpe wirkte. Der aus einem grossen Gasometer zuströmende H wurde vor dem Eintritt in diesen und in den Verbrennungscylinder, wie angeführt, also doppelt gereinigt. Je hundert Liter H verbrannten in einem Apparate in ca. 5 — 6 Stunden.

Der erste Versuch gab ein negatives Resultat. Die Ursache davon wurde jedoch bald aufgefunden. Das in dem zwischen dem Verdichtungsgefässe und der Wasserluftpumpe eingeschalteten kleinen Waschgefässe befindliche, destillierte  $H_2O$  zeigte nach dem Versuche eine stark reducirende Wirkung und entfärbte die blaue Jodstärke mit der grössten Leichtigkeit; es enthielt, ebenso wie das von der Verbrennung des H herrührende, condensirte  $H_2O$ , nicht geringe Menge von  $SO_2$ . Ein Theil der Gummischläuche nämlich war frisch und ungereinigt verwendet worden. Diese Erfahrung veranlasste uns, die Gummischläuche fast vollständig zu vermeiden und, wo deren Anwendung schwer zu umgehen war, nur kleine, wohl gereinigte Endchen zu verwenden. Nach Beobachtung dieser Vorsichtsmassregeln wurde in allen folgenden Versuchen ohne Ausnahme in dem gebildeten  $H_2O$  wie angeführt,  $NO_2$ ,  $NH_4$  nachgewiesen, ( $N_2O_3$  wurde nicht blos durch Jodkaliumstärkekleister, sondern auch durch die Griess'sche Reaction mit Diamidobenzoësäure erkannt). Dagegen trafen wir in der Waschflasche niemals mehr Jodstärke entfärbende Substanzen.

Selbstverständlich verdichtete sich, da der H in der Mitte des Cylinders brannte, nicht blos in der Vorlage der gebildete Wasserdampf, sondern es sammelte sich auch ein Theil ( $\frac{1}{3}$  —  $\frac{1}{4}$ ) desselben im Cylinder oberhalb des Stopfens an. Dieses Wasser zeigte bei neutraler Reaction stets eine stärkere Wirkung auf das Nessler'sche Reagens und den angesäuerten Jodkaliumstärkekleister, offenbar, weil es sehr viel kürzere Zeit oder gar nicht mit den stärker erhitzten obern Cylinderwänden in Berührung kam.

Ca. 200 — 300 Cc. des durch Verbrennen von H erhaltenen Wassers wurde mit völlig reinem Baryt destillirt, das Destillat mit einem Tropfen Salzsäure in einer Platinschale in ammoniakfreier Atmosphäre auf ein geringes Volum verdunstet, gab eine stark dunkle Färbung und Niederschlag mit Nessler'schem Reagens; auch wurde mit  $PtCl_4$  die Bildung von Platinsalmiak beobachtet. Der Rückstand in der Retorte gab nur die Reaction auf salpetriger Säure, nicht aber auf Salpetersäure, obgleich wir letztere erwartet hatten.

Das Resultat unserer mit der rigorosesten Genauigkeit ausgeführten

Versuche ist demnach: die Bildung geringer, aber deutlich nachweisbarer Mengen von  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_4$  bei Verbrennung von vollkommen gereinigtem H in vollkommen gereinigter Luft.

Wien, den 1. December 1877.

(Chem. Lab. d. k. k. Hochschule f. Bodencultur.)

550. R. Nietzki: Ueber Nitranilsäure.

(Vorläufige Notiz.)

(Eingegangen am 13. December.)

In der Hoffnung Diazo- oder Nitrosoverbindungen zu erhalten, leitete ich salpetrige Säure in eine mit Eis gekühlte Lösung von Hydrochinon. Die erste Erscheinung, welche dabei auftrat, war, dass die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von Chinhydronkrystallen erstarrte, welche nach einiger Zeit wieder verschwanden.

Das Hydrochinon wurde offenbar fürs erste zu Chinon oxydirt.

Setzte man das Einleiten fort, bis das Gas nicht mehr absorbirt wurde, so hatten sich am Boden des Gefässes kleine, goldgelbe Krystallnadeln ausgeschieden.

Ein Zufall belehrte mich, dass diese Ausscheidung sich bedeutend vermehrt, wenn man zum Schluss einige Tropfen Wasser hinzufügt. Der erhaltene Körper wurde mit Aether abgewaschen, in dem er fast unlöslich ist.

In Wasser löst er sich mit grosser Leichtigkeit. Fügt man zu dieser Lösung etwas Kalilauge, so scheiden sich sofort kleine, schwefelgelbe Krystallnadeln einer sehr schwer löslichen Kaliumverbindung aus.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser konnte dieses Salz in schönen, hellgelben Nadeln erhalten werden, welche nach dem Trocknen einen blauen Flächenschimmer zeigen. Die Verbindung löst sich in kaltem Wasser kaum leichter als Kaliumplatinchlorid, ziemlich reichlich in heissem Wasser. In der kaltgesättigten Lösung bewirkt Kalilauge eine Abscheidung von feinen, schillernden Nadeln. Trocken erhitzt verpufft der Körper ziemlich lebhaft. Die Analyse ergab einen so niedrigen Wasserstoffgehalt, dass derselbe auf Rechnung des üblichen analytischen Fehlers geschrieben werden muss. Aus derselben berechnet sich die Formel  $\text{C}_6 \text{N}_2 \text{O}_8 \text{K}_2$ .

	Theorie.	Versuch.			
C	23.52	23.85	23.83	—	—
H	—	0.48	0.27	—	—
N	9.15	—	—	9.59	—
K	25.49	—	—	—	24.30 25.16.

Da der Körper alle Eigenschaften eines Nitroderivates hat, so ist nicht daran zu zweifeln, dass die beiden Stickstoffatome 2 Nitrogruppen repräsentiren.

Von der Chinonformel ausgehend gelangt man alsdann zu der Formel  $C_6(NO_2)_2(KO)_2O_2$ .

Der Körper ist demnach das Kaliumsalz eines Dinitrodioxy-Chinons, welches ich, da es der Chloranilsäure durchaus analog ist, Nitranilsäure nennen will.

Ueber die Bildung der Substanz ist kaum ein Zweifel. Offenbar wird hier zuerst Tetranitrochinon (Nitranyl) gebildet, welches unter dem Einflusse des Kalihydrats, oder auch schon des Wassers, zwei Nitrogruppen unter Bildung von  $2 HNO_2$  gegen Hydroxyle austauscht.

Ich habe Grund anzunehmen, dass diese Umsetzung schon durch Wasser bewirkt wird und dass das Nitranyl selbst sehr unbeständig ist. Schon der Umstand, dass der Körper durch Wasserezusatz aus der ätherischen Lösung ausgeschieden wird und bei dieser Ausscheidung reichlich rothe Dämpfe auftreten, spricht dafür.

Löst man die ausgeschiedene Substanz in Wasser und lässt über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man schön goldgelbe Prismen mit bläulichem Dichroismus.

Obwohl ich diesen Körper noch nicht in zur Analyse geeigneter Quantität und Reinheit hatte, da er sich wegen seiner leichten Löslichkeit nur mit grossem Verlust umkrystallisiren lässt, geht aus seinem ganzen Verhalten hervor, dass hier Nitranilsäure und kein Nitranyl vorliegt. Er bewirkt nämlich schon in Chlorkaliumlösung einen Niederschlag der erwähnten Kaliumverbindung, dabei ist aber ebensowenig wie bei der Behandlung mit Kalihydrat die Bildung von salpetriger Säure nachzuweisen.

Die Nitranilsäure krystallisirt in centimeterlangen Krystallen, welche wasserhaltig sind und beim vorsichtigen Erwärmen verwittern. Im Capillarröhrchen schmelzen sie etwas über  $100^\circ$  im Krystallwasser. Wasser löst sie sehr leicht, Alkohol entzieht ihnen das Krystallwasser, ohne sie merklich zu lösen.

Die wasserfreie Substanz verpufft gegen  $170^\circ$ , ohne vorher zu schmelzen.

Die Nitranilsäure besitzt einen stark ausgesprochenen Säurecharakter; sie schmeckt nicht bitter, wie die meisten Nitroderivate, sondern stark sauer, nebenbei eisenartig adstringirend. Mit den meisten Metallen bildet sie sehr schwer lösliche, schön krystallisirende Salze und treibt dabei sogar die Mineralsäuren aus. So bewirkt sie in Chlorbarium-, Chlorcalcium- und Silbernitratlösung sofort einen krystallinischen Niederschlag der entsprechenden Metallverbindungen.

Neben der Nitranilsäure scheinen noch andere Nitroderivate des



Chinons in obigem Process gebildet zu werden, ein grosser Theil des Hydrochinons wird jedoch stets in Oxalsäure übergeführt.

Ich gedenke zunächst das Verhalten der Nitranilsäure gegen reducirende Agentien zu studiren. Da die Beschaffung des Materials jedoch noch erhebliche Schwierigkeiten bietet, hoffe ich mir durch diese Mittheilung die weitere Bearbeitung dieses Gebietes zu sichern.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

551. O. Hesse: Beitrag zur Kenntniss des von Henry und Delondre Chinidin genannten Alkaloids.

(Eingegangen am 21. December.)

Anlässlich der Behauptung von Pasteur, sein Chinidin sei mit dem Alkaloid identisch, welches Henry und Delondre 1833 aus einer gelben Chinarinde abschieden und ebenfalls Chinidin nannten, untersuchten Bouchardat und Boudet<sup>1)</sup> das Letztere und zwar das Sulfat desselben, wobei sie fanden, dass dasselbe in anderer Weise auf das polarisirte Licht reagire, als Pasteur von seinem Alkaloid angegeben hatte. Obwohl Bouchardat und Boudet diese Substanz nicht weiter prüften, ob dieselbe einheitlich oder ein Gemisch sei, so berechtigt doch das bei der optischen Probe erhaltene Resultat zu der Annahme, dass beide Alkaloide ganz bestimmt von einander verschieden seien. Dass fragliches Sulfat etwas anderes sei, als für das es ausgegeben wurde, dürfte in Anbetracht des Zweckes jener Untersuchung kaum anzunehmen sein.

Neuerdings hat jedoch Bouchardat<sup>2)</sup> der früheren Angabe eine neue Lesart untergeschoben, indem er nämlich die Bezeichnung des betreffenden Präparates: „Chinidinsulfat von Henry und Delondre“ verschwinden liess und dafür die Bezeichnung „Chinidinsulfat von Delondre“ gebrauchte. Ausserdem behauptet Bouchardat, Delondre habe lange Zeit hindurch das Sulfat von Winckler's Alkaloid Chinidinsulfat genannt.

Bei dem Interesse, welches ich an der richtigen Wiedergabe der Geschichte des fraglichen Gegenstandes habe, glaubte ich daher den Gegenstand von neuem untersuchen zu sollen. Ich wendè mich deshalb an Delondre selbst.

Delondre sagt nämlich in seiner Quinologie, welche er 1854 in Gemeinschaft mit Bouchardat herausgab, dass unter Chinidin ein Alkaloid zu verstehen sei, welches früher Henry und Delondre für ein besonderes Hydrat des Chinins gehalten hätten. Es

<sup>1)</sup> Journ. de Pharm. (3) 23, S. 208.

<sup>2)</sup> Moniteur scientifique (8) 7, 502.

werden in diesem Werke vier Rinden aufgeführt, welche Chinidin oder das vermeintliche Chininhydrat enthalten sollen, nämlich:

- |                             |                  |
|-----------------------------|------------------|
| 1) Quinquina rouge de Mutis | } aus Neugranada |
| 2) Quinquina jaune de Mutis |                  |
| 3) Quinquina rouge vif      | } aus Ecuador.   |
| 4) Quinquina rouge pâle     |                  |

Delondre gab diese Rinden, wie überhaupt alle Rinden, welche seiner Quinologie zur Vorlage dienten, nach dem Erscheinen dieses Werkes an Professor Wiggers ab, der noch jetzt im Besitze dieses Unicum ist. Auf meine Bitte überliess mir Prof. Wiggers gütigst das zur bezüglichen Untersuchung erforderliche Material, so dass jetzt die Chinidinfrage durch das Experiment entschieden werden konnte.

Gleichzeitig habe ich aber die Gegenprobe angestellt. Bekanntlich behaupten Einige heute noch, dieses fragliche Alkaloid sei unser Conchinin. Um mir daher ein Urtheil darüber bilden zu können, wie gross der Conchiningehalt einer Rinde wenigstens sein musste, damit derselbe Henry und Delondre bemerklich wurde, so habe ich diese Untersuchung auch auf die authentische *Quinquina pitayo* ausgedehnt, welche Rinde ich früher<sup>1)</sup> für conchininhaltig erklärte. Henry sowohl wie Delondre fanden in derselben nur Chinin und Cinchonin.

Delondre, dem wir die betreffenden Analysen in der genannten Quinologie verdanken, fand in 100 Theilen von Quinquina:

	rouge de M.	jaune de M.	rouge vif	rouge pâle	pitayo
Chinin . .	0.89—1.04	0.89—1.04	1.47—1.84	1.12—1.34	1.47—1.84
Cinchonin	0.48—0.56	0.41—0.48	0.82—0.98	0.41—0.48	0.82—0.98.

Das Chinin, welches Delondre anscheinend in Form von Sulfat aus den ersteren vier Rinden gewann, erwies sich als chinidinhaltig, während das aus der Pitayorinde erhaltene Sulfat diese Eigenschaft nicht besass.

Meine Analysen ergaben dagegen in 100 Theilen von Quinquina:

	rouge d. M.	jaune d. M.	rouge vif	rouge pâle	pitayo
Chinin . . .	0.00	0.96	1.33	1.26	0.77
Chinidin . .	0.00	0.17	0.51	1.88	Spur
Conchinin . .	0.00	Spur	0.00	Spur	0.21
Cinchonin . .	0.17	0.27	0.55	0.59	0.40
Chinamin . .	Spur	0.00	0.00	0.00	0.00
Amorphe Basen	0.43	0.47	1.66	1.92	1.32

Was zuvörderst die Rinde I betrifft, so herrschten über das Wesen derselben damals, als Delondre seine Quinologie verfasste, verschiedene Ansichten. Delondre sagt nämlich, dass die in der Sammlung des (Pariser?) Museums sich befindende Quinquina rouge de Mutis eine falsch etikettirte China nova und seine Chinarinde die wirk-

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen, 185, S. 328.

liche Mutis'sche Rinde sei, während Andere das Gegentheil davon behaupten. Wie dem auch sein mag, das Eine ist sicher, dass beide Rinden sich nicht zur Darstellung von Conchinin oder Pasteur's Chinidin eignen, aus dem einfachen Grunde, weil sie keins enthalten.

Bezüglich der Rinden II—IV muss darauf hingewiesen werden, dass dieselbe ausser Chinin, Cinchonin und Chinidin kein anderes krystallisierbares Alkaloid enthalten, dessen Menge von Belang wäre. Das darin enthaltene Chinidin ist aber Winckler's Chinidin. Mithin kann auch das Chinidin von Delondre nichts anderes als Winckler's Chinidin gewesen sein.

Nun aber erklärt Delondre sein Chinidin für dasselbe Alkaloid, welches er in Gemeinschaft mit Henry 1833 erstmals beobachtete und ein Jahr später für ein Hydrat des Chinins ansprach. Hieraus folgt dann von selbst, dass auch das vermeintliche Chininhydrat aus den Jahren 1833 und 1834 identisch mit Winckler's Chinidin sein muss.

Uebrigens kommt bei Erörterung des letzteren Punktes lediglich die *Quinquina jaune de Mutis*<sup>1)</sup> in Betracht, da diese Rinde es war, bei deren Verarbeitung auf Chinin das angebliche Hydrat beobachtet wurde. Diese Rinde enthält aber nur Spuren (weniger als 0.01 pCt.) Conchinin. Da aber Delondre sowohl, wie vor ihm sein Freund Henry nicht verstand, dieses Alkaloid in einer Rinde nachzuweisen, welche 0.21 pCt. davon enthielt, so darf hieraus doch wohl geschlossen werden, dass es beiden Chemikern auch gemeinschaftlich unmöglich war, dieses Problem zu lösen. Ehe beide Chemiker in den Besitz dieser Spuren kommen konnten, welche die *Quinquina jaune ocre* (so nannte Delondre auch die fragliche Rinde) enthält, war es erst nöthig relativ grosse Mengen eines andern Alkaloids zu beseitigen, welches damals unbekannt war.

Allein bei dem geübten Blicke, mit welchem Flückiger<sup>2)</sup> den Chininfabrikanten Delondre ausgestattet sein lässt, musste es Letzterem auffallen, dass vorzugsweise in der Mutterlange des Chininsulfats ein Alkaloid enthalten war, welches im Gegensatz zu dem Chinin aus Alkohol sehr leicht krystallisirte. Dass dieses Alkaloid sich angeblich mit Krystallwasser (5.8 pCt.) abschied und Eigenschaften besass, welche nicht ganz mit denen des gereinigten Chinidins von Winckler übereinstimmten, wird für damalige Zeit zu entschuldigen sein. Ich sollte nun glauben, dass heute, wo unsere Kenntniss des

<sup>1)</sup> Die Behauptung Bouchardats, dass zur Darstellung des fraglichen Alkaloids 1833 Calisayarinde gedient habe, findet in den betreffenden Mittheilungen von Henry sowohl wie von Delondre nicht eine einzige Stütze und erweist sich als irrthümlich, als Delondre selbst seiner Zeit auf eine bezügliche Anfrage die *Quinquina jaune de Mutis* als die Rinde bezeichnete, aus welcher 1833 das Chinidin abgeschieden wurde.

<sup>2)</sup> Archiv für Pharmacie 210, 393.

fraglichen Gegenstandes erheblich vervollkommnet ist, wir am allerwenigsten Ursache hätten, die geringe Verunreinigung, welche Henry's und Delondre's Chinidin ohne Zweifel enthielt, für das Alkaloid selbst anzusprechen.

Nach Ermittlung dieses Thatbestandes erweist sich der Name Chinidin für das 1844 von Winckler in einem Chininsulfat und später (1847) in einer Chinarinde wieder aufgefundene Alkaloid als historisch begründet.

552. O. Hesse: Ueber die Alkaloide der Chinarinden.

(Eingegangen am 21. December.)

Meine weiteren Untersuchungen der Chinaalkaloide haben unter anderem ergeben, dass das Cinchonidin von Koch, wie Derselbe<sup>1)</sup> behauptet, wirklich von Winckler's Chinidin verschieden ist. Da ferner Pasteur's Cinchonidin ein Gemisch von beiden Alkaloiden (nahezu 2 Theile Winckler's Chinidin und 1 Theil Koch's Cinchonidin) ist, so finden damit die Widersprüche ihre befriedigende Erklärung, welche sich in den betreffenden Mittheilungen von Hrn. Pasteur<sup>2)</sup> und von Hrn. Koch vorfinden. Damit erweist sich auch Flückiger's Ausspruch<sup>3)</sup>, dass Pasteur den Begriff Cinchonidin mit unübertrefflicher wissenschaftlicher Schärfe definirt habe, keineswegs als richtig.

Das Cinchonidin von Koch ist homolog zu dem Chinidin von Winckler; beide Alkaloide sind sich in vieler Beziehung äusserst ähnlich und daher leicht mit einander zu verwechseln. Obwohl für Winckler's Alkaloid der Name Chinidin historisch begründet ist, so wird doch jetzt fast allgemein der Name Cinchonidin dafür angewendet; wir können daher mit letzteren Namen, dessen Beibehaltung ich aus verschiedenen Gründen befürworte, nicht auch gleichzeitig das andere Alkaloid bezeichnen, wenn wir nicht neue Verwechslungen beider Alkaloide herbeiführen wollen.

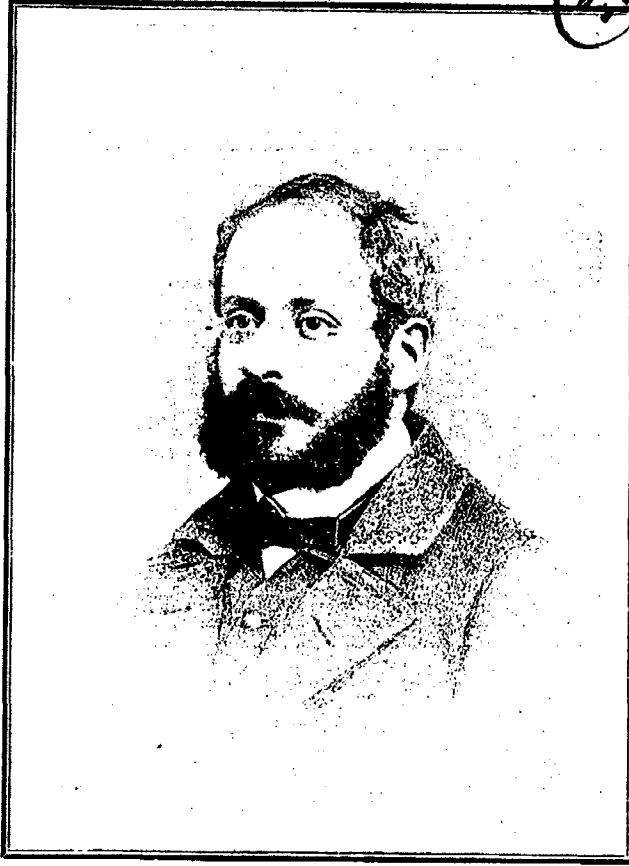
Ich hoffe daher, dass man es billigen wird, wenn ich in der folgenden Uebersicht über das Gebiet der Chinologie, sowie in Zukunft, den Namen Homocinchonidin für Koch's Cinchonidin gebrauche. Uebrigens muss hervorgehoben werden, dass Winckler dieses Homocinchonidin ebenfalls entdeckte; nur hielt derselbe es für Cinchovatin oder Aricin.

Chinin.  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ . — Das aus seiner Auflösung in verdünnter Säure durch einen Ueberschuss von Ammoniak oder Natriumhydroxyd niedergeschlagene Alkaloid ist amorph, wasserfrei, verwan-

<sup>1)</sup> Pharmaceutische Post 10.207 (1877).

<sup>2)</sup> Moniteur scientifique (8) 7.500.

<sup>3)</sup> Archiv f. Pharmacie 210.395 (1877).



ALPHONS OPPENHEIM

geb. 14. Febr. 1833.

gest. 16. Sept. 1877.

delt sich jedoch unter Aufnahme von  $3\text{H}_2\text{O}$  sehr bald in kleine Krystalle. Das Anhydrid scheidet sich zum Theil auch in kleinen, weissen Nadeln ab, wenn die schwach erwärmte Lösung eines Chininsalzes mit Soda oder Natriumbicarbonat gefällt wurde. Beide Substanzen, das Anhydrid sowohl wie das Trihydrat, sind auch fähig in sehr langen dünnen Prismen zu krystallisiren und bilden dann Massen, welche eben so leicht sind als jene des krystallisirten Chininsulfats. Das krystallisirte Anhydrid schmilzt bei  $177^\circ$ , das Trihydrat bei  $57^\circ$ ; ersteres löst sich in Wasser ohne vorher zu schmelzen und scheidet sich beim Erkalten der Lösung wieder in sternförmig gruppirten Nadeln ab; letzteres dagegen schmilzt in kochendem Wasser und seine Lösung liefert beim Erkalten bloss milchige Trübung ohne das mindeste Anzeichen von Krystallisation. Ein Theil des Anhydrids löst sich bis bei  $15^\circ$  in 1960 Theilen Wasser, ein Theil des Trihydrats in 1670 Theilen.<sup>1)</sup>

Aether löst beide Substanzen anscheinend gleich leicht auf und scheidet einen Theil davon beim langsamen Verdunsten in zarten weissen Nadeln ab, den Rest amorph. Aber auch dieser Rest erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch.

Nicht selten zeigt die ätherische Lösung die Eigenthümlichkeit, dass sie plötzlich in Folge von Chininabscheidung gallertförmig erstarrt. Dabei hat das Chinin eine solche Form angenommen, in welcher es sich ziemlich schwer in Aether löst. In dieser Form braucht dann 1 Theil Chinin (wasserfrei) bei  $15^\circ\text{C}$ . 16—25.5 Theile Aether ( $\delta = 0.72$ ) zur Lösung. Die Differenz in meinen bezüglichen Bestimmungen mag vielleicht davon herkommen, dass dem schwer löslichen Chinin leichtlösliches beigemischt war. Der bei gelinder Temperatur erhaltene Aetherrückstand ist amorph, krystallisirt aber sofort, wenn derselbe bei  $110$ — $120^\circ$  ausgetrocknet wird.

Die Auflösung des Chinins in verdünnter überschüssiger Schwefelsäure fluorescirt in Blau, solche in verdünnter Salzsäure zeigt diese Eigenschaft nicht. Da noch mehrere andere Substanzen, namentlich Chlormetalle, die Eigenschaft des Chinins zu fluoresciren aufheben<sup>2)</sup>, so folgt hieraus, dass die Nachweisung des Chinins mittelst des Fluoreskops unter Umständen nicht zuverlässig sein kann.

Mit Chlor und überschüssigem Ammoniak giebt es grüne Färbung (Thalleiochin).

Von den Salzen des Chinins mögen folgende angeführt werden: Das Chlorhydrat  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2, \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  das neutrale Sulfat  $2\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2, \text{SO}_4\text{H}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  und das einfach schwefelsaure Salz  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2, \text{SO}_4\text{H}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 176, 1.205 und 207.

<sup>2)</sup> Liebig's Annalen 182, 136.

Von diesen Salzen verwittert das neutrale Sulfat ganz besonders leicht; dabei bersten die Krystalle anfangs senkrecht zur Axe, später parallel zu derselben. Hierdurch wird die Oberfläche immer grösser und jedenfalls dadurch die Verwitterung beschleunigt. Hieraus würde folgen, dass man darauf bedacht sein sollte, ein möglichst wenig verwittertes Präparat zu erhalten. Ein solches mit etwa 15.3 pCt. Krystallwasser ( $= 7\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ) scheint diesen Anforderungen nach meinen Erfahrungen am besten zu entsprechen.

Die Prüfung des Chininsulfats auf die Gegenwart anderer Chinalkaloide geschieht am leichtesten und besten nach der Methode von Kerner<sup>1)</sup>. Nach dieser Methode hat man 1 Theil Sulfat mit 10 Theilen Wasser von 12–15° C Wasser so lange zu mischen bis dass das Ganze eine Emulsion bildet, hierauf die Mischung eine halbe Stunde lang stehen zu lassen, dann das Flüssige abzufiltriren und 5 Cc. des Filtrats mit 7 Cc. Ammoniaklösung von 0.96 spec. Gew. zu übergiessen und vorsichtig zu mischen. War das Sulfat rein, so resultirt eine vollkommen klare Lösung.

Man hat vorgeschlagen, das Chininsulfat behufs der Prüfung mit heissem Wasser zu behandeln, um angeblich des Cinchonidinsulfat besser in Lösung zu bringen, allein diesen Vorschlag halte ich deshalb nicht für empfehlenswerth, weil durch Anwendung von heissem Wasser leicht Zersetzungen des Chininsulfats veranlasst werden können.<sup>2)</sup>

Uebrigens muss beigefügt werden, dass die Kerner'sche Probe den Gehalt von Cinchonidinsulfat des Präparates erst dann zu erkennen giebt, wenn derselbe mehr als 1 pCt. beträgt. Liebig's Methode zeigt denselben erst von 10 pCt. ab an, dagegen giebt ihn die Schrage'sche Chininprobe<sup>3)</sup> in keiner Weise zu erkennen.

Conchinin, isomer mit Chinin, von van Heijningen entdeckt, krystallisirt aus Alkohol mit  $2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  in verwitternden Prismen, aus Aether in Rhomboëdern mit  $2 \text{H}_2\text{O}$ , aus kochendem Wasser in zarten Blättchen mit  $1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . In letzteren beiden Fällen zeigt es keine Verwitterung bei gewöhnlicher Temperatur.

Während sein Isomeres, das Chinin, die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ablenkt, bewirkt das Conchinin eine Ablenkung derselben nach rechts.

Von den Salzen  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_4\text{H}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  behauptet nur das letztere einen namhaften Platz im Handel.

Chinicin  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ , bildet sich aus dem Chinin und Conchinin in höherer Temperatur namentlich unter dem gleichzeitigen

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. analyt. Chem. 1862, S. 150.

<sup>2)</sup> Vgl. auch Pharm. J. Trans. (3) 4, 589.

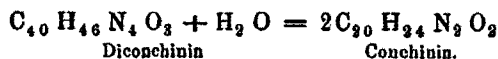
<sup>3)</sup> Archiv f. Pharm. 205, 504.

Einfluss von gewissen Säuren. So gehen beispielsweise die einfach schwefelsauren Salze von Chinin oder Conchinin im Augenblicke des Schmelzens ohne Gewichtsverlust in Chinicinsulfat über.

Das Chinicin ist amorph, vermag indess mit mehreren Säuren krystallisirbare Salze zu bilden. Es lenkt die Polarisationssebene schwach nach rechts ab.

Das Chinicin findet sich nicht in den Chinarinden vor.

Diconchinin,  $C_{40}H_{46}N_4O_3$ , der wesentliche Bestandtheil des Chinoidins<sup>1)</sup>, begleitet das Chinin und Conchinin in wohl allen Chinarinden. Es ist als amorphes Alkaloid dieser Rinden den letzteren Namen nach schon längst bekannt, allein sein Wesen bis zur Stunde verkannt worden. Zwar ist mir die Umwandlung des Diconchinins in Conchinin noch nicht gelungen, allein Vieles deutet darauf hin, dass beide Alkaloide in sehr naher Beziehung zu einander stehen müssen, die sich wohl zum Theil aus der folgenden Gleichung ergibt:

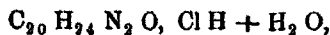


Das Diconchinin ist vollständig amorph und scheint auch nur amorphe Salze bilden zu können. Es fluorescirt in schwefelsaurer Lösung wie Chinin oder Conchinin und giebt ebenso wie diese Alkaloide mit Chlor und überschüssigem Ammoniak grüne Färbung. Es lenkt ferner die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab.

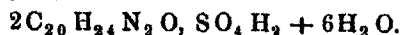
Das Diconchinin ist nicht fähig, beim Erhitzen mit 1 Mol.  $SO_3$  Chinicin zu bilden.

Cinchonidin  $C_{20}H_{24}N_2O$ , von Henry und Delondre 1833 zuerst beobachtet, dann 1834 wieder aufgegeben, von Winckler 1844 abermals entdeckt, von Kerner  $\alpha$ -Chinidin genannt, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen, bei einer gewissen Verdünnung der Lösung auch in matten, weissen Nadeln oder endlich in Blättchen, in allen Fällen wasserfrei. Vollkommen frei von Chinin oder Conchinin zeigt es in schwefelsaurer Lösung weder Fluorescenz, noch giebt es grüne Färbung mit Chlor und Ammoniak. Es lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab.

Von den Salzen dieses Alkaloids führe ich folgende an: Das Chlorhydrat



welches grosse monoklinoëdrische Doppelpyramiden (sog. Octaëder) bildet, und das Sulfat



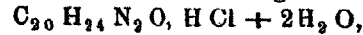
<sup>1)</sup> Chinoïdin ist ein Collectivname, welcher vorzugsweise das Gemisch der amorphen Chinaalkaloide bezeichnet. Liebig ermittelte die procentische Zusammensetzung von Chinoïdin des Handels und erhielt dabei Zahlen, die ganz zufällig zu der Formel  $C_{20}H_{24}N_2O_2$  führten. Das Diconchinin enthält über 2 pCt. C mehr als die von Liebig für Chinoidin aufgestellte Formel verlangt.



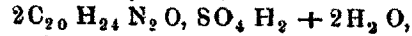
Letzteres scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung bei deren Erkalten in mehr oder weniger langen, glänzenden Nadeln ab, welche beim Trocknen an der Luft nicht zusammenschrumpfen. In reinem Chloroform ist das Sulfat nahezu unlöslich; allein es quillt darin gallertartig auf. Wird die Gallertmasse vom Chloroform befreit, so krystallisirt dann das Salz aus heissem Wasser wieder in glänzenden Nadeln.

Cinchonin, isomer mit Cinchonidin, mithin nach der Formel  $C_{20}H_{24}N_2O$  zusammengesetzt, krystallisirt aus starkem, heissem Alkohol in glänzenden, wasserfreien Prismen, welche in verdünnter Schwefelsäure gelöst, keine blaue Fluorescenz der Lösung verursachen. Es lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab.

Mit Salzsäure bildet es die Verbindung



welche in langen Nadeln krystallisirt, und mit Schwefelsäure das Salz



das aus wässriger Lösung in compacten Prismen anschießt.

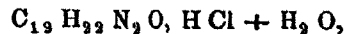
Cinchonicin  $C_{20}H_{24}N_2O$ . Wenn die einfach schwefelsauren entwässerten Salze vom Cinchonidin oder Cinchonin auf etwa  $130^\circ$  erhitzt werden, eventuell so lange erhitzt, bis dass sie schmelzen, so verwandeln sich dieselben ohne Gewichtsverlust in Cinchonicinsulfat.

Das Cinchonicin lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab, ist amorph, bildet aber mit mehreren Säuren hübsch krystallisirende Salze. Es findet sich nicht in den Chinarinden vor.

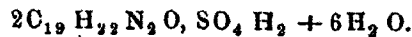
Dicinchonin  $C_{40}H_{48}N_4O_2$  ist als Bestandtheil des amorphen Alkaloids oder Chinoidins von solchen Rinden zu erwarten, welche erhebliche Mengen Cinchonidin oder Cinchonin enthalten. Es gelang mir indess noch nicht, dasselbe (aus Chinoidin) ganz frei von Diconchinin zu erhalten, so dass die angeführte Formel durch die Analyse erst bestätigt werden muss.

Homocinchonidin  $C_{19}H_{22}N_2O$ , krystallisirt aus starkem Alkohol in grossen Prismen, aus verdünntem in Blättchen. Es lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab und zwar beträgt bei  $2p$  <sup>1)</sup> Substanz in 97 vpc. <sup>2)</sup> Alkohol und  $t = 15^\circ$   $(\alpha)_D = -109.34^\circ$ .

Mit Salzsäure bildet es ein in monoklinödrischen Doppelpyramiden krystallisirendes Salz



mit Schwefelsäure das Salz



Letzteres krystallisirt in zarten Nadeln, so zwar, dass die Masse bei einer gewissen Concentration gallertartig erscheint. Beim Trocknen

<sup>1)</sup> p bedeutet die Menge von sogenannter activer Substanz, welche in 100 Cc. enthalten ist.

<sup>2)</sup> vpc. Abkürzung für Volum-Procent.

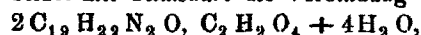
an der Luft schrumpft dann die Masse ausserordentlich zusammen und kann sogar hornartig werden. Wenn das noch nasse gallertartige Salz einer Temperatur von etwa 30° ausgesetzt wird, so zerfließt es in dem eingeschlossenen Wasser. Allein bei einer gewissen Concentration der Lösung lässt es sich auch in dichten Massen erhalten, welche bei vorsichtigem Trocknen in leichten, der Magnesia ähnlichen Stücken sich darstellen lassen. In letzter Form wird das Homocinchonidinsulfat meist in den Handel gebracht.

In Chloroform quillt das Salz, welches lufttrocken in der Regel wasserfrei ist, gallertförmig auf. Wird es dann in kochendem Wasser gelöst, so krystallisiert es beim Erkalten der Lösung wieder in der ihm eigenen Form.

Der Umstand, dass das Sulfat dieses Alkaloids bei einer gewissen Concentration seiner Lösung in gallertförmigen Massen sich abscheidet, ist offenbar die Ursache gewesen, dass Manche es für Aricin gehalten haben. In der That ist das vor mehr wie dreissig Jahren von Winkler aus der *Cinch. ovata* dargestellte Cinchovatin oder Aricin im Wesentlichen nichts anderes als Homocinchonidin. Andererseits verdanken aber auch die meisten Aricinsulfate des Handels ihr eigenthümliches Verhalten zu Wasser einer gewissen Beimengung von Homocinchonidinsulfat. Es hängt dann lediglich von der Concentration der bezüglichen Lösung ab, ob man Cinchonidinsulfat, Homocinchonidinsulfat oder ein Gemisch von beiden Salzen erhält.

Homocinchonin  $C_{19}H_{22}N_2O$ , isomer mit Homocinchonidin, würde wohl das Cinchonin von Skraup<sup>1)</sup> sein. Wie es den Anschein hat, so findet sich dieses Alkaloid in der Rinde von *C. rosulenta* vor.

Homocinchonin  $C_{19}H_{22}N_2O$ . Das entwässerte einfach schwefelsaure Homocinchonidinsulfat geht beim Schmelzen ohne Gewichtsverlust in Homocinchoninsulfat über. Dieses neue Alkaloid ist amorph; es bildet mit Oxalsäure die Verbindung



welche dem entsprechenden Cinchoninsalz im hohen Grade ähnlich ist.

Dihomocinchonin  $C_{38}H_{44}N_4O_2$ , amorph, begleitet das Homocinchonidin und Cinchonidin, Homocinchonin (?) und Cinchonin in der Rinde von *C. rosulenta*. Es lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach rechts ab. Mit Säuren scheint es nur amorphe Salze bilden zu können.

Man wird annehmen dürfen, dass sich das Dihomocinchonin unter gewissen Umständen ebenfalls im Chinoidin vorfindet.

Chinamin  $C_{19}H_{24}N_2O_2$ , von mir 1872 in der Rinde von *C. succirubra* von Darjeeling aufgefunden, habe ich inzwischen in allen Rinden derselben Species aus Britisch Indien und Java, welche

<sup>1)</sup> Chem. Centralbl. 629 (1877).

von mir untersucht wurden, nachgewiesen. Ausserdem habe ich das Vorkommen dieses Alkaloids in vielen südamerikanischen Chinarinden constatirt, nämlich in der *Quinquina rouge de Mutis* aus Delondre's Sammlung, in der Rinde von *C. nitida*, *C. erythrantha*, *C. erythroderma*, *C. rosulenta*, *C. Calisaya* var. Schuhkrafft und *C. Calisaya*, welche als Pararinde im englischen Handel bekannt ist.

Bei der Darstellung des Chinamins bietet die Gegenwart der amorphen Alkaloide einige Schwierigkeiten dar. De Vrij <sup>1)</sup> behauptet zwar, dass letztere Alkaloide durch Rhodankalium beseitigt werden können, weil dieselben mit Rhodanwasserstoff im Gegensatze zu dem Chinamin schwer lösliche Salze bilden, allein thatsächlich geht ein nicht unbeträchtlicher Theil Chinamin in den harzigen Niederschlag über, der auf Zusatz von Rhodankalliumlösung zur essigsäuren Lösung des Alkaloidgemisches entsteht, während andererseits ein gewisser Theil der amorphen Alkaloide gelöst bleibt. Fährt man fort, weitere Mengen von Rhodankaliumlösung zuzufügen, so gelangt man endlich dahin, dass nur noch Spuren von Chinamin, aber noch reichliche Mengen von amorphen Alkaloiden in der Lösung sich befinden.

Wird jedoch in der Weise verfahren, dass man verdünnte Rhodankaliumlösung zur ebenfalls verdünnten essigsäuren Lösung der fraglichen Alkaloide mischt, bis dass letztere Lösung, welche anfänglich mehr oder weniger dunkelgelb gefärbt ist, nur noch blassgelb gefärbt erscheint, wird diese Lösung hierauf, nachdem sie sich vollständig geklärt hat, mit Ammoniak übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, so liefert jetzt der Aetherrückstand, wenn derselbe in verdünntem heissem Alkohol gelöst wird, beim Erkalten der Lösung entweder sogleich oder nach kurzer Zeit das Chinamin krystallisirt, während die noch vorhandenen amorphen Alkaloide gelöst bleiben.

Ich habe früher <sup>2)</sup> für das Chinamin die Formel  $C_{20}H_{26}N_2O_2$  aufgestellt, zu welcher auch jetzt ein Theil meiner Analysen führte, allein die nächsten Zersetzungsprodukte, welche das Chinamin liefert, bestimmen mich, die Formel  $C_{19}H_{24}N_2O_2$  dafür in Anwendung zu bringen. Letztere Formel findet zudem in der Formel und dem Verhalten des Conchinamins eine weitere Stütze.

Conchinamin  $C_{19}H_{24}N_2O_2$ , begleitet das Chinamin in den Rinden von *C. succiruba* und *C. rosulenta*, vielleicht in allen oben genannten Rinden. Es krystallisirt in langen, glänzenden Prismen, welche schon bei  $123^{\circ}$  (Chinamin bei  $172^{\circ}$ ) schmelzen. Ferner zeigt es bei  $t = 15^{\circ} C.$ ,  $p = 1.8$  in 97 vpc Alkohol  $(\alpha)_D = + 200^{\circ}$ ; es wirkt also fast noch einmal so stark auf das polarisirte Licht wie das Chinamin.

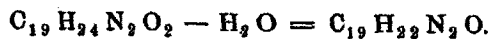
<sup>1)</sup> Pharm. J. Trans. (3) 4, 609.

<sup>2)</sup> Liebig's Annalen 106, 289.

Im Uebrigen verhält es sich ganz so wie Chinamin. Es wird daher erst in concentrirter Lösung durch Platinchlorid gefällt, giebt mit Goldchlorid einen gelben, bald purpurroth werdenden Niederschlag, mit Jodwasserstoff ein in hübschen Prismen krystallisirendes Salz.

Chinamidin  $C_{19}H_{24}N_2O_2$ , ein amorphes Alkaloid, welches aus dem Chinamin beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht. Es wird aus seiner Auflösung in Säuren schwierig durch Ammoniak, leicht durch Natriumhydroxyd gefällt und löst sich leicht in Aether. Mit Salzsäure bildet es ein in Wasser ziemlich schwerlösliches, in Prismen krystallisirendes Salz, das mit Goldchlorid einen gelben amorphen Niederschlag giebt, der sich alsbald purpurroth färbt.

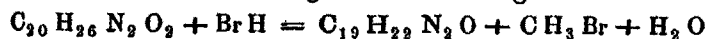
Apochinamin  $C_{19}H_{22}N_2O$ , isomer mit Homocinchonidin, wird durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Chinamin und Conchinamin erhalten:



Um dieses Alkaloid zu erhalten, genügt es das Chinamin oder Conchinamin während einiger Minuten mit Salzsäure zu kochen. Dagegen scheint es sich aus Chinamidin nicht bilden zu können.

Auch bei Anwendung von Bromwasserstoffsäure anstatt Salzsäure bildet sich anfangs Apochinamin, welches aber beim längeren Kochen in eine andere Substanz übergeführt wird, deren Bromhydrat ein unlösliches, purpurfarbenedes Harz ist, das beim Erkalten erstarrt.

Würde das Chinamin nach der Formel  $C_{20}H_{26}N_2O_2$  zusammengesetzt sein, so müssten anfänglich der Gleichung



entsprechend 29.1 pCt. vom angewandten Gewicht des Chinamins an Brommethyl entstehen, während thatsächlich keine Spur von Brommethyl beobachtet werden konnte.

Das Apochinamin ist ein weisses, amorphes Pulver, leichtlöslich in Aether und Alkohol, wie auch in verdünnter Salzsäure. Letztere Lösung giebt mit concentrirter Salzsäure, besser noch mit concentrirter Salpetersäure einen amorphen Niederschlag. Das Chlorhydrat ist amorph. Dessen Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben amorphen Niederschlag  $(C_{19}H_{22}N_2O, HCl)_2 + PtCl_4$ . Auch mit Goldchlorid entsteht ein gelber, amorpher Niederschlag, allein dieser färbt sich nicht. Die schöne Reaction, welche das Chinamin und Conchinamin mit Goldchlorid geben, ist also bei der bezüglichen Umlagerung und Zersetzung in Apochinamin verloren gegangen.

Chinamicin  $C_{19}H_{24}N_2O_2$ , bildet sich neben etwas Chinamidin, wenn (1 Mol.) Chinamin (und wahrscheinlich auch Conchin-

amin<sup>1)</sup> in verdünnter (1 Mol. Gew.  $\text{SO}_3$  enthaltender) Schwefelsäure gelöst, diese Lösung bei gelinder Wärme abgedampft und der erhaltene Rückstand bei etwa  $100^\circ$  ausgetrocknet wird. Man erhält fast genau das verlangte Gewicht  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 + \text{SO}_3, \text{H}_2\text{O}$ . Der Rückstand löst sich leicht in kaltem Wasser. Aus dieser Lösung scheidet Natriumbicarbonat das Chinamicin ab, welches durch wiederholtes Lösen in Essigsäure und Fällen mit Bicarbonat von etwa anhaftendem Chinamidin getrennt werden kann.

Das Chinamicin ist ein weisses, amorphes, bei  $95\text{--}102^\circ$  schmelzendes Pulver, lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes schwach nach rechts ab, löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und giebt in dieser Lösung mit Platin- oder Goldchloridlösung gelbe Fällung. Bezüglich des Verhaltens zu Goldchlorid ist es dem Apochinamin an die Seite zu stellen.

Allein das Chlorhydrat des Chinamicins ist ebenfalls, wie jenes des Chinamidins, fähig, Krystalle zu bilden. Dessen Lösung giebt auf Zusatz von concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure amorphe Fällungen.

Das Alkaloid löst sich leicht in Aether, wodurch es sich von dem Protochinamicin unterscheidet, das sich bildet, wenn der obige Rückstand anstatt bei  $100^\circ$  bei höherer Temperatur, namentlich bei  $120\text{--}130^\circ$ , ausgetrocknet wird. Dabei färbt sich die Masse dunkelbraun und zeigt einen Verlust, welcher mehrere Procent vom angewandten Gewicht des Chinamins betragen kann. Das Protochinamicinsulfat, welches sich unter diesen Umständen bildet, ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich. Das aus demselben durch Natriumbicarbonat abgeschiedene Alkaloid  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  löst sich leicht in Essigsäure, eine braungefärbte Lösung bildend, und wird daraus durch Ammoniak oder Natriumbicarbonat in hellbraunen, amorphen Flocken gefällt, die nach dem Trocknen schwarzbraune Massen bilden. Mit Platinchlorid liefert es ein Salz, das im Aeusseren frisch gefällter Humussäure gleicht.

Das Protochinamicin ist unlöslich in Aether.

Es hat den Anschein, als ob der Bildung des Protochinamicins die Bildung eines Alkaloids vorausgehe, welches dieselbe Zusammensetzung wie Chinamicin habe, jedoch unlöslich in Aether sei.

Das chemische Verhalten des Protochinamicins erinnert uns lebhaft an das bezügliche Verhalten des Paricins.

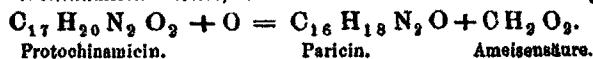
Paricin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ , begleitet das Chinamin in der Rinde von *C. succirubra* von Darjeeling. Man trennt es von allen den vorgenannten, natürlich vorkommenden Alkaloiden durch Natriumbicarbonat, welches das Paricin aus verdünnter Lösung fällt, die an-

<sup>1)</sup> Der Versuch mit Conchinamin konnte wegen Mangel an Material noch nicht ausgeführt werden.

deren Alkaloide nicht, wenigstens nicht für den ersten Augenblick. Die endliche Reinigung bietet jedoch noch besondere Schwierigkeiten dar, die in der ausführlichen Mittheilung über diesen Gegenstand näher erörtert werden sollen.

Das Paricin ist ein blaugelbes, amorphes Pulver, das sich anfänglich leicht in Aether (und zwar mit gelber Farbe) löst, allein im Laufe der Zeit mehr und mehr unlöslich wird, indem es sich verändert, wobei es anscheinend Sauerstoff aufnimmt. Es bildet mit Säuren nur amorphe Salze und wird durch Goldchlorid schmutzig gelb gefärbt, ohne jedoch Metallreduction oder Purpurfärbung zu bewirken.

Das gemeinschaftliche Vorkommen von Paricin und Chinamin in der Natur macht es wahrscheinlich, dass beide Alkaloide verwandt mit einander sind. Möglich, dass sich in der Pflanze erst aus dem Chinamin Protochinamin bildet, das dann weiter in Paricin übergeht:



Paytin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ , in der weissen Chinarrinde von Payta enthalten, krystallisirt in hübschen Prismen. Es giebt mit Goldlösung die gleiche Reaction wie Chinamin, Conchinamin und Chinamidin, wird jedoch im Gegensatze zu diesen durch Platinchlorid sehr leicht gefällt. Mit wenig Natronkalk erhitzt, liefert es, einen in gelben Blättchen krystallisirenden Körper, das Payton. Das Paytin dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links.

Paytamin nenne ich heute das amorphe Alkaloid, welches das Paytin in der vorgenannten Rinde begleitet. Dasselbe löst sich leicht in Aether; es giebt mit Goldchlorid Purpurfärbung und wird durch Platinchlorid gefällt, scheint jedoch kein Payton bilden zu können.

Cusconin,  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , ein in Blättchen krystallisirender Bestandtheil einer als Cuscochina bezeichneten Chinarrinde, von Leverkusohn entdeckt, zeichnet sich vor allen Chinaalkaloiden dadurch aus, dass es mit Schwefelsäure eine amorphe gallertartige Abscheidung von (neutralem) Sulfat bildet, das sich auf Zusatz von weiteren Mengen Säure nicht löst. Sein Acetat bildet eine zitternde Gallerte, eine Eigenthümlichkeit, welche auch die anderen Salze dieser Base mehr oder weniger ausgeprägt zeigen.

Aricin,  $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ , isomer mit Cusconin und Begleiter desselben in genannter Rinde, von Pelletier und Coriol entdeckt, krystallisirt in weissen glänzenden, bei  $188^\circ$  schmelzenden Prismen, lenkt wie das Cusconin, die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab und bildet mit Säuren Salze, die sich weniger durch die gallertartige Beschaffenheit, die sie manchmal aufweisen, auszeichnen, als wie durch ihre Schwerlöslichkeit. Namentlich zeichnet sich in letzter Beziehung das Bioxalat und Acetat vor allen ähnlichen Verbindungen aus.

Cuscunidin, ein Alkaloid, das die beiden zuletzt genannten Alkaloide in der Cuscorinde begleitet, ist anscheinend unfähig, für sich oder in Verbindung mit Säuren empfehlenswerthe Formen anzunehmen. Aus seiner Auflösung in Säuren, die bislang nie farblos zu erhalten war, scheidet es sich auf Zusatz von Ammoniak in blassgelben, amorphen Flocken ab, welche nach dem Auswaschen mit Wasser eine leicht zusammenhängende Masse darstellen. Allein beim Trocknen an der Luft wird diese Masse immer dichter und schmilzt dann schliesslich zusammen. Die procentische Zusammensetzung dieser Substanz wurde bis jetzt noch nicht ermittelt.

Die Zahl der Chinaalkaloide ist mit der vorgenannten keineswegs als abgeschlossen zu betrachten. Ich will heute nur bemerken, dass ich aus der Rinde von *C. Calisaya var. javanica*, welche 1875 in Amsterdam zum Verkauf gelangte, ein Alkaloid aus den sogenannten „amorphen Basen“ abscheiden konnte, welches sich aus Wasser allmählich in rhombischen Blättchen abscheidet, sich sehr leicht in Aether löst, ohne bei dessen Verdampfen wieder zu krystallisiren, mit Oxalsäure ein neutrales, in Blättchen krystallisirendes Salz bildet und sich endlich in verdünnter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe löst. Dieses Alkaloid hat von mir vorläufig den Namen Javanin erhalten. Ein anderes Alkaloid bemerkte ich in junger Calisayarinde aus Bolivien. Dasselbe ist flüchtig, macht auf Papier Fettflecken und besitzt einen penetranten, an Chinolin erinnernden Geruch. Wahrscheinlich ist es flüchtig.

Die Untersuchung beider Alkaloide ist jedoch kaum über den Anfang hinaus gediehen, so dass ich mich auf die wenigen Bemerkungen darüber beschränken muss. Aus dem fast gleichen Grunde muss ich heute die Hydrocinchonine<sup>1)</sup> und die von Zorn durch Einwirkung von hochconcentrirter Salzsäure auf Chinin, Conchinin, Cinchonidin und Cinchonin, erhaltenen Alkaloide ganz unberücksichtigt lassen.

#### 553. O. Hease: Zur Kenntniss der Pereiro-Rinde.

(Eingegangen am 17. December.)

Die in Brasilien als Fiebermittel gerühmte Pereiro-Rinde, auch *Pingnaciba* und *Canudo amargoso* genannt, enthält nach Correas Santos ein Alkaloid, dessen Vorkommen Goos<sup>2)</sup> 1838 bestätigte. Dasselbe ist nach Letzterem amorph; doch beobachtete später Perretti<sup>3)</sup>, dass es fähig sei, sich aus Aether oder Weingeist in Körnern,

<sup>1)</sup> Neues Handwörterbuch der Chemie 2, 713.

<sup>2)</sup> Repertorium f. Pharm. 76, 82.

<sup>3)</sup> Journ. Chim. méd. 26, 162.

also wohl krystallinisch, abzuscheiden. Bochefontaine und de Freitas<sup>1)</sup> haben neuerdings die Wirkung dieses Alkaloids an verschiedenen Thieren studirt und gefunden, dass dasselbe ziemlich giftig wirkt. Zu diesen Versuchen verwendeten sie das Alkaloid, theils in Wasser (1), theils in Alkohol gelöst.

Letztere beiden Forscher suchen ferner nachzuweisen, dass der bis jetzt übliche Name Pereirin für das fragliche Alkaloid zweckmässiger mit dem Namen Geissospermin zu vertauschen sei, um zugleich damit an die Abstammung des Alkaloids zu erinnern. Nach Peckolt ist nämlich der Baum, welcher die Pereiro-Rinde liefert, *Geissospermum Vellozii*, nach Baillon dagegen *Geissospermum laeve*, mithin eine Apocynce.

Ich habe diesen Gegenstand ebenfalls in Untersuchung genommen und schon im vergangenen Juni, also längst vor dem Erscheinen der betreffenden Abhandlung von Bochefontaine und de Freitas, Herrn Prof. Wiggers, dem ich eine ansehnliche Menge von Rinde und Blättern des Pao Pereiro<sup>2)</sup> verdanke, berichtet, dass die genannte Rinde mehrere Alkaloide enthalte, von welchen sich das eine durch seine Schwerlöslichkeit in Aether vortheilhaft vor seinen Begleitern auszeichne.

Dieses Alkaloid nenne ich nun Geissospermin; ich wende diesen Namen für dieses neue Alkaloid in der Erwartung an, dass die Fachgenossen von der obigen Namensänderung keine weitere Notiz nehmen werden.

Das Geissospermin bildet kleine, weisse Prismen, welche an beiden Enden von Domen begrenzt sind. Es löst sich leicht in Alkohol, ist dagegen nahezu unlöslich in Wasser und Aether. Verdünnte Säuren nehmen es leicht auf, aus welchen Lösungen es durch einen Ueberschuss von Ammoniak oder Natriumhydroxyd wieder gefällt wird. Der Niederschlag besteht anfangs in amorphen, weissen Flocken, welche sich bald in kleine Krystalle umsetzen.

Die salzsaure Lösung des Geissospermins giebt mit Platinchlorid einen blassgelben, amorphen Niederschlag, mit Goldchlorid einen braungelben Niederschlag. Metallreduction erfolgt in letzterem Falle nicht.

Concentrirte Salpetersäure löst es mit purpurrother Farbe, die bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit anhält, allein beim Erhitzen alsbald verschwindet und in Orangegelb übergeht. Reine concentrirte Schwefelsäure löst das Alkaloid farblos; doch färbt sich die Lösung nach wenigen Secunden bläulich, später blau und verblasst zuletzt wieder. Gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure oder eisenoxydhaltige

<sup>1)</sup> Compt. rend. 85, 412; auch Pharm. J. Trans. (8) 8, 182.

<sup>2)</sup> Die öfters gebrauchte Bezeichnung „Pao Pereira“ für „Pao Pereiro“ ist uncorrect.



Säure löst die Substanz sogleich mit mehr oder weniger intensiv blauer Farbe, welche letztere ebenfalls verblasst. Molybdänsäurehaltige Schwefelsäure dagegen löst sogleich das Alkaloid mit dunkelblauer Farbe, welche selbst nach 24 Stunden dieselbe Intensität hat wie anfangs. Concentrirte Salzsäure erzeugt hingegen mit Geissospermin keine Farbenercheinung.

Das Geissospermin liefert ferner beim Erhitzen mit wenig Natronkalk eine in blassgelben, zarten Blättchen sublimirende Substanz, die, leichtlöslich in Aether, sich in concentrirter Salpetersäure farblos, in molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure mit schön blauer Farbe löst.

Das krystallisirte Geissospermin enthält Krystallwasser, welches bei 100° weggeht. Dabei färbt sich aber die Substanz schwach gelb. In höherer Temperatur färbt sich das Alkaloid noch mehr und schmilzt endlich gegen 160°, eine braune Flüssigkeit bildend, welche beim Erkalten amorph erstarrt.

Das Alkaloid lenkt ferner die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab, so zwar, dass für das Hydrat bei  $p = 1.5$ , in 97 volumprocentigen Alkohol gelöst, und  $t = 15^\circ \text{C.}$ ,  $(\alpha)_D = -93.37^\circ$  beträgt.

Endlich ist die Formel des bei 100° entwässerten Geissospermins  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ , des Hydrats oder krystallisirten lufttrockenen Alkaloids  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  und des bei 130° getrockneten Platinsalzes  $(\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2, \text{HCl})_2 + \text{PtCl}_4$  zufolge der nachstehend verzeichneten Resultate:

	$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ .	Gefunden.		
	C	73.07	73.07	
	H	7.69	7.83	
	N	8.97	8.31	
	$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .	I.	II.	III.
$\text{H}_2\text{O}$	5.45	5.39	5.77	5.66
	$(\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2, \text{HCl})_2 + \text{PtCl}_4$ .	I.	II.	
Pt	19.01	18.84	18.99	

Ein zweites Alkaloid der Pereirorinde bildet ein grauweisses, amorphes, in Aether sehr leicht sich lösendes Pulver. Dasselbe färbt concentrirte Salpetersäure blutroth, reine Schwefelsäure violettroth. Es entspricht am besten den bezüglichen Angaben von Goos und Anderen über Pereirin, welchen Namen es daher auch fernerhin führen sollte. Dieses Alkaloid ist anscheinend in vorwiegender Menge in der fraglichen Rinde enthalten.

Ich beabsichtige beide Alkaloide weiter zu untersuchen und namentlich auch zu prüfen, ob dieselben in den Blättern des *Pao Pereiro* enthalten sind, welche Wiggers unter dem Namen *Folia Carobae* aus Rio Janeiro erhielt.

## 554. H. Hübner: Ueber die Einwirkung von Säurechloriden auf die Abkömmlinge von Amidn.

(II. Mittheilung aus dem Göttinger Universitäts-Laboratorium. No. 12.)

(Eingegangen am 21. December.)

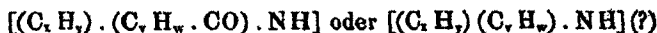
H. Frerichs und ich haben gezeigt, dass Bernsteinsäurechlorid und Benzanilid eine sauerstofffreie Base geben. Diese Versuche sind jetzt von HH. Frerichs und C. Meyer auf meine Veranlassung zunächst auf Bernsteinsäurechlorid und Acetanilid mit Erfolg ausgedehnt worden.

Erhitzt man mit Chloroform verdünntes Bernsteinsäurechlorid und Acetanilid auf  $100^{\circ}$  C., so entsteht das Chlorid einer sauerstofffreien Base. Diese Base ist in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich und bildet farblose, leicht krystallisirende, bei  $132-133^{\circ}$  C. schmelzende Nadeln, deren Zusammensetzung sich durch die Formel  $C_{29}H_{28}N_4$  ausdrücken lässt.

Das Chlorid  $C_{29}H_{28}N_4 \cdot 2HCl$  bildet in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche, farblose, schön ausgebildete Tafeln und giebt mit Platinchlorid eine krystallisirte Verbindung.

Das Nitrat  $C_{29}H_{28}N_4 \cdot 2HONO_2$  ist in Wasser weniger löslich als das Chlorid, es scheidet sich aus demselben in gut ausgebildeten, derben Krystallen ab.

Die Möglichkeit, auf die angeführte Art Basen darzustellen, beschränkt sich nicht auf das Bernsteinsäurechlorid und die bisher benutzten Säureamide, auch das Essigsäurechlorid, ja wahrscheinlich jedes Chlorid der Formel  $C_xH_y(CO \cdot Cl)$ , [oder auch Carboxylsäuren und Salzsäure] und Imidverbindungen



scheinen verwendbar. So konnte aus Chloracetyl mit Benzanilid sowohl wie mit Acetanilid eine krystallisirte Base erhalten werden.

Es ist natürlich nicht leicht, die Natur dieser Basen sicher festzustellen, da ihre Analysen und die Art ihrer Bildung viele Deutungen zulassen und das Molekulargewicht der Verbindungen durch die Dampfdichte nicht bestimmt werden kann.

Wir unterlassen daher vorläufig, uns über die Beziehungen der Bestandtheile dieser Verbindungen zu einander auszulassen.

Göttingen, December 1877.

555. A. Rosenstiehl: Ueber Purpuroxanthincarbonsäure und Anthraflavon. — Erwiderung.

(Eingegangen am 21. December 1877.)

Durch äussere Umstände gezwungen, habe ich seit mehr als einem halben Jahre meine Untersuchungen unterbrechen müssen und es ist mir unmöglich gewesen, den allgemeinen Fortschritt der Chemie in den wissenschaftlichen Zeitblättern zu verfolgen. So ist es denn gekommen, dass ich erst kürzlich auf zwei Artikel der HH. Schunck und Römer aufmerksam gemacht werde, welche sich auf zwei meiner früheren Mittheilungen beziehen. Ich muss bedauern, diesen Angriff, der mir von einer Seite kommt, von wo ich ihn nicht erwartet hätte, nicht eher gekannt zu haben, denn seine auffallende Form kann nicht mit Stillschweigen übergangen werden. Ich will hier beiden Aufsätzen antworten.

Der erste trägt den Titel: Ueber Munjistin,  $\epsilon$ -Purpurin und Purpurincarbonsäure (diese Berichte X, 790, Mai 1877).

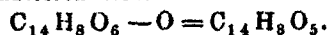
Er bezieht sich auf einen gelben Farbstoff, den ich in geringer Menge erhielt, als ich reines Pseudopurpurin mit Wasser kochte oder Purpuroxanthin mit Kaliummanganat oxydirte.

Im Jahre 1874 habe ich denselben zum ersten Male erwähnt, seine Bildungsweisen angegeben, und seine Aehnlichkeit mit Munjistin erkannt (Compt. rend. T. LXXIX, p. 767). Aus Mangel an Material konnte ich aber keine Analysen ausführen. Nach und nach gelang es mir vier Gr. Rohprodukt zu sammeln, welches sich als ein Gemenge dieses Farbstoffes mit Purpurinhydrat und Purpurin erwies. Nach dessen Reinigung durch Methoden, die in dem Compt. rend. T. LXXXIII, p. 327 (October 1876) angegeben, führte mich die Analyse zu der Formel  $C_{14}H_8O_5$ , die noch durch zwei Umwandlungen und die Bildungsweisen unterstützt wurde.

Als ich es nämlich in alkalischer Lösung mit Phosphor kochte, ging es in Purpuroxanthin über; ich erklärte dies als eine Reduction  $C_{14}H_8O_5 - O = C_{14}H_8O_4$ .

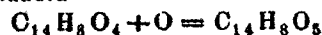
Ich erinnere daran, dass durch meine früheren Untersuchungen festgestellt ist, dass das Purpurin auf diese Weise ganz glatt in Purpuroxanthin übergeht. Wird der gelbe Farbstoff mit Natronlauge bei Gegenwart von Luft gekocht, so geht er in Purpurin über, ein Uebergang, den ich als eine Umlagerung deutete, die ich weiter studiren wollte, doch aus Mangel an Material daran verhindert wurde.

Die Bildungsweisen stimmten auch mit der Formel des Purpurins. Aus Pseudopurpurin, das damals als ein Tetraoxyanthrachinon angesehen wurde, erklärte ich mir seine Bildung wie die des gewöhnlichen Purpurins, durch Sauerstoffverlust



Ich nahm also eine gleichzeitige Bildung zweier isomerer Purpurine an.

Bei der Oxydation aus Purpuroxanthin wäre es durch Anlagerung von Sauerstoff entstanden



ganz ähnlich, wie ich es früher für das gewöhnliche Purpurin gefunden.

Die genannten Reactionen bildeten also ein homogenes Ganzes, und liessen mich an der Richtigkeit der Formel  $C_{14}H_8O_5$  nicht zweifeln.

Bald jedoch sollte sich meine Ansicht über die Constitution dieser Körper ändern.

In diesen Berichten erschien eine Abhandlung von den HH. Schunck und Römer über die Purpuroxanthincarbonensäure, die sie in dem käuflichen Purpurin entdeckt hatten (diese Ber. X, 172, Februar 1877). Sie schrieben ihr die Formel  $C_{15}H_8O_6$  zu und hatten ihre Spaltungen in  $CO_2$  und  $C_{14}H_8O_4$  beobachtet. Die Eigenschaften und der Ursprung waren die nämlichen wie die des isomeren Purpurins, welches ich beschrieben hatte, ein Umstand, den die genannten Autoren in folgenden Worten anerkennen: „Vergleicht man diese Angaben mit denen, die A. Rosenstiehl über das  $\epsilon$ -Purpurin macht, so findet man in fast allen Punkten eine merkwürdige Uebereinstimmung. Nur betreffs des Aussehens — er beschreibt das  $\epsilon$ -Purpurin als ein Pulver — und des Schmelzpunktes, den er zu  $180^\circ$  angiebt, findet eine merkliche Abweichung statt.“

Ich bemerke nun hier 1) dass ich mit 4 Gr. Rohprodukt gearbeitet hatte, also nach der Reinigung noch viel weniger besass, so dass die Pulverform, in der ich den Körper erhielt, nichts Auffallendes hat und 2) dass ich keinen Schmelzpunkt angegeben, sondern blos gesagt: „bei  $180^\circ$  sickert er zusammen“ (vers  $180^\circ$  il éprouve un commencement de fusion).

Die von den HH. Schunck und Römer angegebenen Unterschiede waren also nicht entscheidend; und als ich mit dem  $\epsilon$ -Purpurin die Spaltung in Kohlensäure und Purpuroxanthin beobachtete, musste ich die Identität beider Körper anerkennen. Gegenwart von Purpuroxanthin (von einer unvollständigen Trennung herrührend) hatte den Kohlenstoffgehalt so gehoben, dass er zufälliger Weise mit dem des Purpurins übereinstimmte; merkwürdig ist es auch, dass alle von mir angegebenen Metamorphosen eben so gut mit der Formel  $C_{14}H_8O_5$  als mit  $C_{15}H_8O_6$  stimmen und dass die Gegenwart von Purpuroxanthin dabei in keiner Weise störend ist, da es entweder selbst sich bildet oder dieselben Umwandlungen erleidet.

Die Deutung der Thatsachen nur ist verschieden: wo ich eine Abspaltung von Sauerstoff oder eine Anlagerung gesehen hatte, war

es ein Molekül Kohlensäure, welche sich abgespalten oder angelagert hatte.

Da ich immer in alkalischen Lösungen gearbeitet, war eine solche Abspaltung leicht zu übersehen. — Die Elementar-Analyse ist es also, welche mich irregeleitet, und damit solcher Irrthum sich nicht weiter fortpflanze, habe ich denselben in dem „Compt. rend.“ öffentlich anerkannt (T. LXXXIV, p. 559, März 1877).

„Diese Arbeit (der HH. Schunck und Römer) vervollständigt und berichtigt die Meinige, die mit zu wenig Material ausgeführt worden ist. Die HH. Schunck und Römer schreiben diesem Körper die Formel  $C_{15}H_8O_6$  zu, die ich um so bereitwilliger annehme, als alle Umwandlungen, die ich für das  $\epsilon$ -Purpurin angegeben, gut mit ihr übereinstimmen. Ich kann dieser Formel meine eigenen Analysen nicht entgegenstellen, aus der Ursache, weil die HH. Schunck und Römer über grössere Quantitäten schön krystallisirter Substanz verfügt haben, während ich nur eine kleine Menge eines amorphen Körpers besass.“ Zugleich habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass auch die Krapporange von Runge als Farbstoff mit der Purpurincarbonsäure identisch sei. Obige Erklärung nun hat den HH. Schunck und Römer die Gelegenheit zu folgenden Betrachtungen gegeben (Berichte X, 791):

„Hr. Rosenstiehl macht in einem der letzten Hefte der Compt. rend. LXXXIV, p. 559 bekannt, dass dasselbe identisch mit der Purpuroxanthincarbonsäure sei. Er erkennt unsere Formel  $C_{15}H_8O_6$  an, macht also sein  $\epsilon$ -Purpurin plötzlich um  $2\frac{1}{4}$  pCt. C. ärmer, ohne dafür irgend welche Zahlen anzuführen. Auch mit der Differenz im Schmelzpunkt, beiläufig über  $50^\circ$  betragend, fudet er sich stillschweigend ab. Nun, um zwei Körper für identisch zu erklären, ist es doch wohl vor allen Dingen nöthig, dass sie, wenigstens annähernd, denselben Schmelzpunkt und dieselbe Zusammensetzung haben, zwei Factoren, auf welche Hr. Rosenstiehl gar kein Gewicht zu legen scheint.“

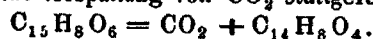
Diese wenig wohlwollende Kritik habe ich im Vorhergehenden, was Zusammensetzung und Schmelzpunkt betrifft, schon beantwortet, habe also darauf nicht zurück zu kommen.

Die HH. Schunck und Römer fahren dann weiter fort: „Doch noch mehr, Hr. Rosenstiehl ändert also die Formel seines  $\epsilon$ -Purpurins von  $C_{14}H_8O_4$  in  $C_{15}H_8O_6$  um, leider jedoch vergisst er, auch die Angaben über dessen synthetische Darstellung zu ändern. Auf Seite 829 des 83. Bandes der Compt. rend. behauptet er, das  $\epsilon$ -Purpurin bilde sich bei der Oxydation des Purpuroxanthins mittelst Kaliummanganats in der Kälte, und er hält diese Behauptung auch aufrecht, nachdem er dem  $\epsilon$ -Purpurin die Formel  $C_{15}H_8O_6$  gegeben hat (Compt. rend. T. LXXXIII, p. 560).“

„Wie sich nun aus  $C_{14}H_8O_6$ , also Purpuroxanthin,  $C_{15}H_8O_6$  die Purpuroxanthincarbonsäure und zwar durch einfache Oxydation bilden soll, scheint uns zum Mindesten ganz unverständlich, und noch dazu soll die Reaction nach den eigenen Worten des Autors glatt vor sich gehen. „La réaction paraît nette et propre à produire de plus grandes quantités de ce corps.“ So in der ersten Abhandlung; in der zweiten wird die Ausbeute auf 1 pCt. herabgesetzt. Natürlich glaubt Hr. Rosenstiehl oder vielmehr er behauptet, bei der Reduction von  $C_{15}H_8O_6$ ,  $C_{14}H_8O_4$  zu erhalten. Siehe, Compt. rend. LXXXIII, p. 829.“

Wie ich weiter oben bemerkt habe, ist bei der Wirkung des Phosphors in alkalischer Lösung nur das Aetznatron nützlich gewesen, da es Kohlensäure abspaltete, der Phosphor aber nur die sofortige Oxydation des Purpuroxanthins in Purpurin hinderte.

Wo ich eine Reduction gesehen  $C_{14}H_8O_5 - O = C_{14}H_8O_4$ , hatte eigentlich eine Abspaltung von  $CO_2$  stattgefunden



Ob nun bei der Oxydation sich der gelbe Farbstoff durch wirkliches Anlagern von  $CO_2$  — Beispiele fehlen nicht — gebildet hat, oder ob er sein Entstehen einem in geringer Menge das Purpuroxanthin begleitenden Körper zuzuschreiben ist, kann ich nicht entscheiden; aber die Anklage der HH. Schunck und Römer, die Bildungsweise als eine glatte angegeben zu haben, muss ich abweisen. Ich habe blos gesagt: „die Reaction scheint glatt vor sich zu gehen“ und diess Aeusserung blos als eine vorläufige Mittheilung hingestellt, was deutlich aus den sie begleitenden Sätzen hervorgeht; da es zu weit führen würde, alle darauf bezüglichen Stellen hier wieder zu geben, so begnüge ich mich, das Zeugniß des Pariser Correspondenten, Hrn. Henninger's zu Hilfe zu ziehen.

Von der Sitzung der Akademie vom 30. October 1876 sprechend, fasst er folgendermaassen meine erwähnte Mittheilung zusammen (diese Berichte IX, 1808): „Hr. A. Rosenstiehl hat eine neue, mit Purpurin isomere Substanz  $C_{14}H_8O_5$  bereitet, und bezeichnet sie als Purpurin  $\varepsilon$ ; dieselbe entsteht in geringer Menge bei der Reduction des Pseudopurpurins, und bei der Oxydation des Purpuroxanthins in alkalischer Lösung durch Kaliummanganat.“

„Leider hat Hr. Rosenstiehl noch kein Verfahren auffinden können, welches es möglich machte, etwas grössere Mengen des  $\varepsilon$ -Purpurins zu bereiten“ ... und weiter unten: „diese interessante Reaction konnte wegen Mangel an Substanz noch nicht weiter verfolgt werden.“

Was die Uebereinstimmung der Eigenschaften des gelben Farbstoffes mit der Krapporange von Runge betrifft, so würde mich diese Besprechung zu weit führen. Es soll dies ausführlicher geschehen,

wenn ich meine Arbeit in den „Annales de Physique et de Chimie“ veröffentlichen werde.

Wenn man nun das Vorhergehende zusammen fasst, so wird man mir zugeben müssen, dass, als ich die Purpuroxanthincarbonensäure als ein Isomer des Papurins ansah, ich keinen grösseren Fehler begangen als diejenigen Chemiker, welche denselben Körper als ein Homologon des Purpurins auffassten (Munjistin) oder das Pseudopurpurin für ein Tetraoxyanthrachinon nahmen, während es, wie ich kürzlich bewiesen, auch eine Carbonsäure ist.

Solche Fehler sind wegen der Schwierigkeit ähnliche Körper vollständig zu trennen, schwer zu vermeiden. Die Purpuroxanthincarbonensäure besonders bietet von dieser Schwierigkeit ein ganz merkwürdiges Beispiel, da die Umwandlungen noch die falsche Formel zu bestätigen schienen. Jedenfalls sollte dieses Versehen nicht so strenge gerügt werden, wie es die HH. Schunck und Römer sich mir gegenüber erlaubt haben. Sollte diese grosse Strenge daher kommen weil ich meinen Irrthum selbst berichtigt? Oder weil vielleicht Hr. Schunck sicher ist sich nie geirrt zu haben? . . . Nun ich will nicht Böses mit Bösem vergelten, und die Formeln aufzählen, die Hr. Schunck aufgestellt, und die dann später von anderen Chemikern als unrichtig erkannt worden sind.

Noch ein Wort muss ich berichtigen, das in der Kritik der HH. Schunck und Römer ausgesprochen ist. Eine Fussnote, diese Ber. X, 792, lautet also:

„1) Dabei möchten wir erwähnen, dass wir das Pseudopurpurin, diesen bisher nur oberflächlich gekannten Körper, etwas näher untersuchen wollen. Da Hr. Rosenstiehl uns brieflich mittheilt, dass seine Mittheilungen über die rothen Krappfarbstoffe abgeschlossen sind. . . .“

Das ist ein offenes Missverständniss; ich habe meine Briefe durchgelesen und nur die einzige folgende Stelle gefunden, die dazu Anlass gegeben haben kann: Am 25. Februar schrieb ich an Hrn. Schunck: „après avoir établi les relations qui existent entre les diverses matières rouges, j'en suis venu à étudier les matières jaunes. . . .“

Auf deutsch: „Nachdem ich die Beziehungen zwischen den rothen (Krapp-) Farbstoffen festgestellt, bin ich dazu gekommen auch die gelben zu studiren. . . .“ Von einem Abschluss in dem Sinne, den die HH. Schunck und Römer ihm geben, ist hier keine Rede, und wenn darüber ein Zweifel bestehen sollte, so würde derselbe durch den Beweis beseitigt, dass Hr. Schunck, als er am 23. April 1877 obige Note schrieb, wusste, dass ich damals mit dem Pseudopurpurin beschäftigt war; denn am 12. April, nachdem wir Proben von unseren Produkten ausgetauscht hatten, schrieb er mir: „Your view of the

composition of pseudopurpurine is interesting and probably correct. I am only surprised that doubts should not already have arisen as regards the formula hitherto given, for I find that on heating a small quantity of the specimen you were so kind as to send to me, there was a very manifest evolution of  $\text{CO}_2$ , while the residue left consisted of purpurine."

Hr. Schunck kann es mir nicht als Unbescheidenheit auslegen, seinen Brief citirt zu haben, da er selbst zuerst von meinen brieflichen Mittheilungen in diesen Berichten gesprochen hat.

In einer vorläufigen Notiz über „Anthraflavon und ein neues Bioxyanthrachinon“ (diese Berichte X, 1226) hatten die HH. Schunck und Römer Gelegenheit, zwei frühere Mittheilungen, die ich über denselben Gegenstand veröffentlicht, zu citiren. Statt aber einfach mir das meinige zu lassen, wie es unter Fachgenossen der Gebrauch ist, bemühen sie sich meinen Beitrag so viel wie möglich zu schmälern, indem Sie eine Notiz von 1874 mit einer zweiten von 1876 verwickeln. Welches nun auch die Meinung der HH. Schunck und Römer über den Werth meiner Mittheilungen sein mag, so will ich nur den wichtigsten Punkt hervorheben.

Darüber schreiben die HH. Schunck und Römer folgendes:

„Ob dabei (durch die Condensation der Oxybenzoësäure) Anthraflavinsäure entsteht, wird ebenfalls verdunkelt, indem Hr. Rosenstiehl diese Substanz ohne Weiteres mit der Anthraxanthinsäure für identisch erklärt; die Entdecker derselben, die HH. E. Ullrich und J. von Perger legen in ihrer Notiz, in welcher sie die Verschiedenheit zeigten, besonderes Gewicht darauf, dass die Anthraxanthinsäure bisher auf keine Art durch Schmelzen mit Aetznatron verwandelt werden konnte, eine bisher ebenfalls nicht modificirte Behauptung. Nun aus der Anthraflavinsäure macht man jetzt durch denselben Process das Flavopurpurin fabrikmässig. Die Bildung oder Nichtbildung der Anthra- und Isoanthraflavinsäure aus der Metaoxybenzoësäure ist aber für uns besonders interessant, weil sie uns den Schlüssel für die Constitution beider Körper giebt.“

Das ist der Hauptpunkt.

Die Anthraxanthinsäure bildet sich aus Anthracen bei der Bereitung des künstlichen Alizarins; ist sie identisch mit einem der beiden Anthraflavone, so ist dadurch bewiesen, dass sie die zwei Hydroxyle in den zwei verschiedenen Benzolkernen besitzt.

Für die HH. Schunck und Römer nun wäre dieser Beweis gegeben, wenn die Anthraxanthinsäure durch Schmelzen mit Aetznatron in ein Isomer des Purpurins verwandelt werden könnte. Nun diesen Beweis habe ich vor mehr denn einem Jahre gegeben. Man schlage nach in diesen Berichten IX, 947 (Juni 1876). Dort heisst



es: „3) Das Nebenprodukt der Alizarinfabrikation, welches mir unter dem Namen „Anthraxanthinsäure“ von den HH. Ulrich und von Pergar übergeben wurde, besitzt wesentlich die Eigenschaften des  $\beta$ -Anthraflavone, und ich habe es bis jetzt nicht von demselben unterscheiden können; namentlich verwandelt es sich durch Oxydation in alkalischer Lösung bei 200° C. in ein Isomer des Purpurins, das alle Eigenschaften desjenigen besitzt, das ich aus Anthraflavon erhalten habe. Dieses Purpurin habe ich noch nicht genauer untersucht.“

Ich will nur noch hinzufügen, dass dieses Trioxyanthrachinon wirklich auch Flavopurpurin ist.

Ob nun auch das andere Bioxyanthrachinon, das die HH. Schunck und Römer neben der Anthraflavinsäure im künstlichen Alizarin entdeckt haben, identisch ist mit dem  $\alpha$ -Anthraflavon, kann ich nicht entscheiden, da ich nie Gelegenheit hatte dasselbe mit dem Vorhergehenden zu vergleichen; ich besitze von dem Letzteren nur ein halbes Gramm. Aber von dem davon abgeleiteten Purpurin habe ich mehrere Gramm darstellen können und dasselbe mit Isopurpurin verglichen. Dabei habe ich bestätigt gefunden, dass Form, Löslichkeitsverhältnisse, Verhalten gegen die Basen und Färbevermögen dieselben sind; auch die Acetylverbindungen können nicht von einander unterschieden werden <sup>1)</sup>.“

Wenn nun auch, wie die HH. Schunck und Römer gefunden haben, dass  $\alpha$ -Anthraflavon von der Isoanthraflavinsäure verschieden ist, so folgt daraus nur, dass zwei verschiedene Bioxyanthrachinone ein einziges Trioxyanthrachinon bilden können; was kein einzelner Fall ist, da das gewöhnliche Purpurin bis jetzt aus drei Bioxyanthrachinonen erhalten worden ist.

Daraus ist aber auch zu schliessen, dass das Isopurpurin zwei Hydroxyle in zwei verschiedenen Benzolkernen besitzt, was im Grunde das Interessanteste ist.

Noch einen gemeinsamen Charakter der aus Anthraflavon und aus künstlichem Alizarin gezogenen Trioxyanthrachinone will ich im Vorbeigehen angeben. Er besteht in der Wirkung der Reductionsmittel. Das gewöhnliche Purpurin, das drei Hydroxyle in demselben Benzolkern besitzt, wird in alkalischer Lösung durch Zinnoxidul, Phosphor oder Natriumamalgam leicht in ein Bioxyanthrachinon, das Purpuroxanthin Schützenberger's, übergeführt; dies ist mir mit den obengenannten Trioxyanthrachinonen nicht gelungen. Man erhält in diesen Umständen wie mit den Bioxyanthrachinonen, nur Additionsprodukte, die an der Luft sich sofort wieder oxydiren.

Dieselben enthalten auch in der That nur zwei Hydroxyle in einem Kerne.

<sup>1)</sup> In den Annales de physique et de chimie werde ich ausführlicher darüber berichten.

Ich komme nun zu der vorher angezogenen Mittheilung zurück; ich schloss dieselbe mit folgenden Worten:

„4) Beide von mir im Anthraflavon aufgefundenen Bioxyanthrachinone sind denen von den HH. Schunck und Römer entdeckten so ähnlich, dass ich an die Identität derselben glaube. Den genauen Vergleich werde ich weiter ausführen und hoffe, später darüber berichten zu können.“

Daraus geht also hervor, dass ich mir vorbehalten hatte die verschiedenen Körper mit einander zu vergleichen. Hr. Caro war so freundlich mir eine kleine Probe der zwei Bioxyanthrachinone zu übersenden. Auch Hr. Schunck sandte mir kleine Mengen der von ihm entdeckten Körper.

Die HH. Schunck und Römer wussten also, dass ich mit demselben Gegenstande beschäftigt war; indem sie nun das Anthraflavon bearbeiteten, sind sie von der Regel abgewichen, die bis jetzt unter Fachgenossen galt.

Wenn sie geneigt wären mir den Vorwurf zu machen, dass ich mein Versprechen nicht eher gelöst, so ist meine Antwort einfach: Ich stehe einem Fabrikgeschäfte vor; meine Untersuchungen werden oft längere Zeit hindurch unterbrochen. Ich kann ihnen nur meine Erholungsstunden widmen; und eine Erholung ist es für mich, in mein Fach eingreifende theoretische Fragen zu bearbeiten.

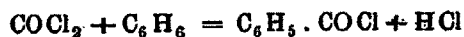
Wenn nun ein bevorzugter Chemiker mit Wissen in ein von mir erschlossenes Gebiet eingreift (und solches ist denn auch die Ueberführung der Bioxy- in Trioxyanthrachinone durch Kochen mit Natronlauge und die Untersuchung des Anthraflavon von diesem Standpunkte), so darf ich wenigstens von ihm erwarten, dass er meine vorläufigen Mittheilungen citire ohne sie zu verstümmeln, und ihnen von ihrem Werthe zu rauben, wie gering solcher für ihn auch sein mag.

Paris, den 16. December 1877.

556. E. Ador u. J. Crafts: Ueber die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf Toluol in Gegenwart von Chloraluminium.

(Eingegangen am 21. December.)

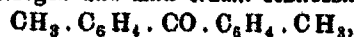
In einer früheren Notiz haben wir gezeigt, dass man durch die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium zuerst Benzoylchlorid, dann als Endprodukt Benzophenon erhält:



und



Dieselbe Reaction findet auch zwischen Toluol und Chlorkohlenoxyd statt; der Wasserstoff wird nicht der Methylgruppe sondern dem Radikal  $C_6H_5$  entzogen und man erhält schliesslich das Keton



so dass man als Zwischenprodukt das Chlorid einer der Methylbenzoesäuren haben muss; hierauf werden wir später zurückkommen.

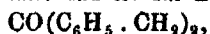
Das Chlorkohlenoxyd wird in sehr grossen Mengen vom Toluol (Siedepunkt  $109^\circ$ ; auf  $-15^\circ$  abgekühlt) absorbirt. Wir fügten hierauf Chloraluminium in kleinen Portionen hinzu, bis wir selbst beim Erwärmen auf dem Wasserbade keine Einwirkung mehr bemerken konnten.

Das Produkt wurde mit Wasser behandelt und darauf destillirt, wobei es zum grösseren Theile gegen  $330^\circ$  überging. Das zwischen  $325^\circ$  und  $340^\circ$  Siedende wurde in Alkohol aufgelöst und sich selbst überlassen. Nach Verlauf von einigen Tagen schieden sich schöne, dem rhombischen System angehörende Krystalle vom Schmelzpunkt  $92^\circ$  (uncorr.) aus. Das Geissler'sche Thermometer zeigte diese Temperatur während der Krystallisation des vorher geschmolzenen Ketons. Die Siedetemperatur ist  $333-333.5^\circ$  (uncorr.; Thermometer bis  $200^\circ$  im Dampf) bei 725 Mm. Barometerstand.

Bei der Analyse erhielten wir folgende Zahlen: 0.1821 Gr. Substanz gaben 0.5715 Gr.  $CO_2$  und 0.1145 Gr.  $H_2O$ , entsprechend

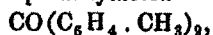
	Berechnet für $C_{15}H_{14}O$ .	Gefunden.
C	85.71	85.59
H	6.66	6.98

Man kennt drei Ketone, welchen diese Formel zukommt, das eine, von Popoff<sup>1)</sup> dargestellte, bildet bei  $30^\circ$  schmelzende und bei  $320-321^\circ$  siedende Krystalle und ist das Dibenzylketon

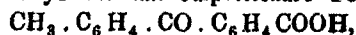


welches bei der Oxydation Kohlensäure und Benzoessäure liefert.

Das zweite ist das Diparatolylketon



welches Fuchs<sup>2)</sup> durch Destillation des Kalksalzes der Paratolylsäure erhielt. Dieser Autor beschreibt es nicht weiter und gibt nur an, dass er durch Oxydation mit Salpetersäure Toluybenzoessäure,



erhalten habe, ohne die zweite Methylgruppe oxydiren zu können.

Das dritte ist von Weiler<sup>3)</sup> durch Oxydation des Dimethylphenylmethans, von Fischer<sup>4)</sup> durch Oxydation des Dimethylphe-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 560.

<sup>2)</sup> Ebend. VI, 1255.

<sup>3)</sup> Ebend. VII, 1188.

<sup>4)</sup> Ebend. VII, 1195.

nyläthans und von Hepp<sup>1)</sup> durch Oxydation des Ditolyläthylens erhalten worden. Es stellt dem rhombischen System angehörende, bei 95° (uncorr.) schmelzende Krystalle dar, welche beim Oxydiren zuerst eine bei 222° schmelzende Toluylbenzoesäure, dann eine Benzophenonbicarbonsäure,



geben, deren Salze in Wasser viel löslicher als die der Monocarbonsäure sind. Dies Keton giebt bei der Behandlung mit Natriumamalgam ein bei 69° schmelzendes Hydrür  $C_{15}H_{16}O$ .

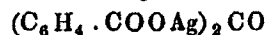
Unser Keton giebt durch in Essigsäure gelöste Chromsäure oxydirt auch zwei Säuren und zersetzt sich zuletzt in Kohlensäure. Man trennt die Säuren durch ihre Kaliumsalze. Die Toluylbenzoesäure,



bildet in Wasser viel weniger lösliche Salze wie die Bicarbonsäure; sie wird aus der Lösung durch eine Säure in Form gelatinöser Flocken gefällt, schmilzt bei 228° und kann unzersetzt sublimirt werden. Das aus dem Ammoniumsalz durch Silbernitrat erhaltene Silbersalz gab bei der Analyse: 0.1268 Gr. Substanz 0.0388 Gr. Ag entsprechend

	Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3Ag$ .	Gefunden.
Ag	30.08	30.59

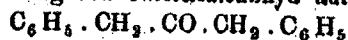
Die zweite Säure wird auch in galertartiger Gestalt gewonnen, indem man die in der Kälte aus dem Gemisch der beiden Salze bereitete Lösung des Kaliumsalzes mit einer Säure versetzt. Sie schmilzt und sublimirt oberhalb 300°. Das Silbersalz gab bei der Analyse 43.8 pCt. Ag an Stelle von 44.62 pCt., welche die Formel



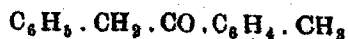
fordert; es war also doch nicht ganz frei von monocarbonsaurem Salz. Endlich lieferte uns unser Keton nach dem Lösen in Alkohol und Behandeln mit Natriumamalgam in Alkohol sehr lösliche Nadeln, welche bei 61—61.5° schmolzen. Trotz der kleinen Verschiedenheiten, welche wir in den Schmelzpunkten dieser verschiedenen Körper beobachtet haben, glauben wir, dass unser Keton das Dimethylbenzophenon von Weiler und von Fischer ist, und dass unsere Substanzen, da wir eine weit grössere Menge von Material zu unserer Verfügung hatten, reiner waren. In der That sind die Ausbouts ausgezeichnet und erhält man sehr wenig Nebenprodukte. Indessen bleibt nach dem Auskrystallisiren des Ketons aus der selbst auf —15° abgekühlten Lösung ein Oel gelöst, welches, mehrmals destillirt und soviel als möglich durch wiederholte Krystallisationen vom krystallisirbaren Keton befreit, zwischen 314 und 317° (uncorr.) siedet. Wir

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1418.

glaubten ein flüssiges Isomeres unter Händen zu haben, aber bei der Analyse erhielten wir etwas zu niedrige Zahlen (1 pCt. Kohlenstoff zu wenig), und bei der Oxydation bildeten sich dieselben Säuren, welche unser krystallisirtes Keton lieferte. In Folge dessen ist es wahrscheinlich, dass dieses Oel kein Isomeres, sondern nur unser Körper ist, der durch die Gegenwart einer kleinen Menge fremder Substanzen am Krystallisiren verhindert wird. Auf jeden Fall hat sich bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Toluol der Körper

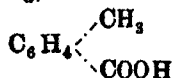


oder ein Körper



nicht gebildet, denn der erste müsste bei der Oxydation Benzoëssäure und Toluylsäure, der zweite könnte Benzoëssäure,  $\alpha$ -Toluylsäure und Phtalsäure geben. Wir konnten aber keine Spur dieser Säuren auffinden.

Es bleibt noch übrig den Platz zu bestimmen, welcher dem in der ersten Phase der Reaction durch die Gruppe  $\text{COCl}$  aus dem Phenylrest verdrängten Wasserstoff zukommt. Zu diesem Zwecke liessen wir allmählig und in kleinen Portionen Chloraluminium auf ein Gemisch von 200 Gr. Toluol und 130 Gr. Chlorkohlenoxyd einwirken. Die Reaction wurde nach Verlauf von 10 Minuten durch Wasserzusatz unterbrochen, und die wässrige Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Nach der Verdunstung des Aethers vereinigten wir den Rückstand mit dem aus dem abgeschiedenen Benzol erhaltenen alkalischen Auszug und erhielten auf Zusatz einer Säure 0.5 Gr. einer schwachen, bei  $177$ — $178^\circ$  (uncorr.) schmelzenden Säure. Dieselbe ist wenig löslich selbst in kochendem Wasser und krystallisirt und sublimirt ohne Zersetzung in Form von Nadeln. Ihr Kalksalz krystallisirt in dem Calciumbenzoat ähnlichen Nadeln, das Silbersalz, wenig in der Wärme löslich, in Form von Blättern. Der Analyse unterworfen gab es 44.15 pCt. Ag, die Formel



verlangt 44.44 pCt. Die von uns erhaltene Säure ist also Paratoluylsäure, welche man übrigens in fast theoretischer Menge erhält, wenn man Ditolylketon mit geschmolzenem Aetzkali einige Stunden zum Sieden erhitzt; die Säure ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser rein und bildet sich keine andere bei dieser Reaction. Die Analyse des Silbersalzes lieferte folgende Zahlen: 0.1969 Gr. Substanz gaben 0.0878 Gr. Ag, entsprechend 44.59 pCt. Ag.

Genf, November 1877.

## 557. C. Liebermann: Ueber Polythymochinon.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Gelegentlich der Besprechung einiger Thymolderivate (diese Ber. 1877, 613) habe ich erwähnt, dass sich Thymochinon bei längerem Stehen in eine Verbindung verwandle, die ich für ein polymeres Thymochinon hielt, aber damals wegen zu geringer Mengen Substanz nicht sicher als solches feststellen konnte. Nachdem ich jetzt grössere Mengen dieser Verbindung dargestellt habe, will ich mit ihrer Beschreibung meine Versuche über Thymolabkömmlinge schliessen.

Lallemand<sup>1)</sup> hat wahrscheinlich bereits dieselbe Verbindung unrein in Händen gehabt, indem seine Angaben über das durch freiwillige Umwandlung des Thymochinons entstehende „Oxythymoöl“ im Ganzen auf meine Verbindung passen. Seine Analyse und dem entsprechend seine Auffassung der Verbindung sind jedoch unrichtig. Auf Lallemand's Oxythymoöl bezieht sich offenbar die ungenaue Angabe von Carstanjen<sup>2)</sup>, dass trockenes Thymochinon am Licht keine Veränderung erleide<sup>3)</sup>.

Auch mir gelang anfangs die willkürliche Darstellung der Verbindung nicht. Aber bald bemerkte ich, dass sehr dünne Schichten Thymochinon, wie man sie erhält, wenn man ätherische Lösungen dieser Substanz auf den Wandungen grosser Bechergläser verdunsten lässt, an den dem Licht am meisten ausgesetzten Stellen die gelbe Farbe verlieren und weisslich porzellanartig werden. Das Fortschreiten der Umwandlung kann man jeder Zeit durch Uebergiessen der Gefässwandungen mit Aether erkennen, worin Thymochinon zerfliesst, das Umwandlungsprodukt aber unlöslich ist. Durch Wiederholung der ganzen Operation mit dem unveränderten Thymochinon überzeugt man sich leicht, dass alles Thymochinon in die neue Verbindung übergeführt werden kann; doch erleidet man, wenn man an offener Luft arbeitet, wegen der Flüchtigkeit des Thymochinons grosse Verluste.

Dass nur das Licht es ist, welches die Umwandlung bewirkt, wurde dadurch bewiesen, dass weder im luftleeren noch im luftgefüllten Raume bei Abschluss des Lichts eine auch nur spurenweise Veränderung des Thymochinons selbst nach 8 Tagen eintrat, während die gleiche

<sup>1)</sup> Ann. Ch. Phys. [3], t. 49, p. 63.

<sup>2)</sup> Journ. pr. Ch. [2], Bd. 3, S. 52.

<sup>3)</sup> Lallemand giebt an, Thymochinon ändere bei dieser Umwandlung seine Farbe durch Roth zu Schwarz. Diese, bei reinem Thymochinon nicht eintretende Farbenänderung, ist wohl auf eine Verunreinigung von Lallemand's Thymochinon mit Thymohydrochinon, wodurch Thymochinhydrin entstand, oder eine Verunreinigung der Laboratoriumsluft zurückzuführen; wahrscheinlich veranlasste das Ausbleiben dieser Farbenänderung an seinem Materiale Carstanjen zu der Annahme, dass eine Veränderung überhaupt nicht stattfindet.

Substanz unter sonst gleichen Bedingungen im diffusen Tageslicht nach 4 Tagen beträchtliche Mengen des Umwandlungsproduktes enthält. Endlich habe ich mittelst in Collodium gelösten Thymochinons eine photographische Platte hergestellt, die nach 6tägiger Belichtung im Copirrahmen unter einem Glaspositiv, nach Entfernung des unveränderten Thymochinons mit Aether, ein in allen Einzelheiten scharfes positives Bild gab.

Vom Thymochinon unterscheidet sich die neue Verbindung in deutlichster Weise. Sie ist in allen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich. Aus Alkohol krystallisirt sie in langen, hellgelben, bei 200 bis 201° schmelzenden, geruchlosen, seideglänzenden Nadeln, die dem Anthrachinon sehr ähnlich sehen. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Die Analyse zeigt, dass sie die Zusammensetzung des Thymochinons besitzt:

	Gefunden.		Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$ .
C	72.42	72.68 pCt.	73.17 pCt.
H	7.40	7.50 -	7.32 -

Obwohl sie bei höherer Temperatur unzersetzt sublimirt, liess sich ihre Dampfdichte im Schwefeldampf wegen theilweiser Verkohlung der Substanz nicht bestimmen. Ebensovienig gelingt eine unmittelbare Rückführung in Thymochinon. Die folgenden Versuche zeigen, dass sie dennoch nichts Anderes als ein polymeres Thymochinon ist.

Kocht man nämlich Polythymochinon mit Jodwasserstoffsäure (1.7 spec. Gew.) und rothem Phosphor, so löst sich dasselbe auf, und beim Erkalten geseht das Ganze zu einem Krystallbrei, der aus kochendem Wasser sich zu weissen Säulen oder nadelartigen Krystallen umkrystallisiren lässt, die den Schmelzpunkt 142° besitzen. Sie sind Thymohydrochinon, wie auch die Umwandlung in das gut charakterisirte Thymochinhydrin und Thymochinon zeigte.

Dieselbe Umwandlung erleiden siedende alkoholische Polythymochinonlösungen bei Zusatz von Salzsäure und Zinkstaub. Die Umwandlung ist quantitativ. Die nach Wasserzusatz mit Aether ausgeschüttelte Substanz zeigt alle Eigenschaften des Thymohydrochinons; nach dem Umkrystallisiren aus Wasser ergab sowohl die lufttrockene als die bei 110° getrocknete Substanz die für Thymohydrochinon berechneten Zahlen:

	Gefunden.		Berechnet.
C	72.30	72.12 pCt.	72.28 pCt.
H	8.51	8.43 -	8.43 - 1).

Audere für Polythymochinon charakteristische Reactionen gelang es nicht anzufinden. Dies liegt zum Theil an der grossen Beständig-

1) Lässt man die Reduction nicht bis zu Ende gehen, so fällt Wasser weisse, zu farblosen Nadeln umkrystallisirbare Flocken, die wahrscheinlich ein Zwischenprodukt  $C_{20}H_{26}O_4$  sind. Hierzu stimmt auch ihre Analyse. Bei erneuter Reduction geht diese Substanz in Thymohydrochinon über. Die geringe Menge gestattete keine weitere Untersuchung.

keit der, auch hierin dem Anthrachinon ähnlichen, Substanz. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte, verändert sie aber dabei nicht. Wässrige und essigsaure Bromlösungen greifen sie selbst bei längerem Erhitzen nur wenig an. Wasser, Schwefligsäurelösung, Essigsäureanhydrid verändern sie bei 180° nicht. Mit Thymochinon bildet sie kein Chinhydrin. Dagegen wirken Alkalilösungen und conc. Schwefelsäure in der Hitze wie auf Thymochinon.

Am auffallendsten ist ihre Beständigkeit gegen rauchende Salpetersäure, von der sie gelöst aber selbst bei kurzem Kochen nicht verändert wird. Diese Eigenschaft scheint übrigens eine allgemeinere der Chinone zu sein und mit ihrer Constitution zusammen zu hängen, da ich sie auch beim Benzol-, Thymo- und Naphtochinon constatirt habe. Anthrachinon verhält sich bekanntlich ähnlich und Phenanthrenchinon wird zwar durch rauchende Säure nitriert, löst sich aber nach Gräbe in heisser conc. Salpetersäure ebenfalls unverändert auf.

Die Polymerisation des Thymochinons als das erste Beispiel dieses in der Aldehydgruppe gewöhnlichen und bei einigen Ketonderivaten beobachteten Vorgangs auch in der Chinongruppe scheint mir nicht ohne Interesse. Für die atomistische Auffassung der Polymerie ist vielleicht der Rückgang in die monomolekulare Form bei der Reduction beachtenswerth.

Versuche auch andere Chinone zu polymerisiren, sind bisher ohne Erfolg geblieben.

Berlin, Organ. Laboratorium der Gewerbeakademie.

#### 558. C. Liebermann u. A. Goldschmidt: Ueber Aethylidenimid-Silbernitrat.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bekanntlich bleibt der Silberspiegel durch Aldehyd in einer ammoniakalischen Silberlösung in der Kälte aus, wenn man zu viel Ammoniak oder concentrirte Lösungen von Silbernitrat und Aldehyd-ammoniak anwendet. Liebig hat bereits in seiner berühmten Arbeit über den Aldehyd (Annal. Bd. 14, S. 146) nachgewiesen, dass in letzterem Falle ein weisser, krystallinischer Niederschlag entsteht, der Aldehyd, Ammoniak, Salpetersäure und Silber enthält und hat auch dessen C, H und Ag-Gehalt quantitativ bestimmt, ohne indess eine Formel für die Verbindung aufzustellen. Den N-Gehalt versuchte er „vergebens nach einer der bekannten Methoden zu bestimmen; die Bildung von Stickoxyd konnte nie vermieden werden“. Es ist dabei zu beachten, dass die Dumas'sche Stickstoffbestimmung damals noch ganz neu war. Wir haben constatirt, dass allerdings bei unvorsichtigem Arbeiten der von Liebig gerügte Uebelstand eintritt;



verfährt man aber bei der Verbrennung sehr vorsichtig, so erhält man auch mit dieser Verbindung nach der Dumas'schen Methode durchaus reinen Stickstoff und übereinstimmende Zahlen. Die für die übrigen Elemente von Liebig ermittelten Zahlen können wir durchaus bestätigen.

	Gefunden.				Berchnet für $C_4 H_{10} N_3 Ag O_3$ .
	Liebig.		L u. G.		
C	18.73	18.84	18.59	—	18.75
H	4.05	4.26	4.41	—	3.90
Ag	41.77	41.77	41.75	42.10	42.19
N	—	—	16.20	16.42	16.40.

Die Verbindung  $C_4 H_{10} N_3 Ag O_3$  lässt sich als eine Doppelverbindung  $2(C_2 H_4 \cdot NH) + AgNO_3$  auffassen, wonach sie die Silbernitratverbindung des bisher unbekanntes Aethylidenimids  $C_2 H_4 \cdot NH$  ist. Wir haben ihr demnach obigen Namen gegeben, ohne indessen zu verkennen, dass sie auch noch anders wie als Doppelverbindung, z. B. als salpetersaures Diäthylidenimidsilber formulirbar ist.

Eine Analyse der Verbindung, bei der namentlich auch der als Ammoniak vorhandene von dem als Salpetersäure in der Verbindung befindlichen Stickstoff unterschieden werden kann, lässt sich in folgender Weise ausführen. Gewogene Mengen der Verbindung werden mit überschüssiger titrirter Schwefelsäure in der Hitze zersetzt, um den Aldehyd zu verjagen resp. aufzufangen. Hierauf treibt man durch Erhitzen mit überschüssiger titrirter Natronlauge das Ammoniak aus und bestimmt es. (Diese Bestimmung wird jedoch in Folge der Anwesenheit des Silberoxyds beim Kochen ungenau, wesshalb man besser mit einer besonderen Portion, wie unten angegeben, verfährt). Nach Vertreibung allen Ammoniaks wird der Kolbeninhalt vom Silberoxyd filtrirt und durch Zurücktitriren des im Filtrat befindlichen Kalis die Salpetersäure aus der Differenz berechnet. Wir fanden so 5.45 pCt. N als  $NO_3 H$ , berechnet nach obiger Formel 5.45 pCt. N.

Zur Bestimmung des Ammoniaks allein verfährt man wie oben unter Anwendung beliebiger Mengen Säure und Kali, fällt aber bei der ersteren Operation zugleich das Silber als Chlorsilber aus und trennt es durch Filtration. Das aus der kalischen Lösung entwickelte Ammoniak wurde wie gewöhnlich in zwei mit titrirter Säure gefüllten Peligot'schen Apparaten aufgefangen und die freie Säure zurücktitirt. So wurden gefunden 10.93 pCt. N als  $NH_3$ ; ber. 10.93 pCt. N.

Das Aethylidenimidsilber haben wir am einfachsten in der Weise dargestellt, dass ungefähr 1 Vol. Aldehyd mit 3 Vol. Alkohol gemischt und unter Abkühlung 1 Vol. Ammoniakflüssigkeit zugefügt wurde. Hierauf setzt man Silberlösung bis zur starken Fällung, und um die letztere vollständig zu machen, noch etwas Alkohol hinzu. Die Ver-

bindung lässt sich mit Spiritus bei Lichtabschluss gut auswaschen. Sie ist in Wasser nicht allzuleicht löslich, beim Kochen giebt die wässrige Lösung einen prächtigen Silberspiegel. Trocken hält sich die Verbindung selbst am Licht fast unverändert.

Aehnliche, aber noch nicht analysirte Silberverbindungen von Aldehydimiden entstehen mit Valer- und Isobutylaldehyd. Erstere hat H. Strecker <sup>1)</sup> bereits in Händen gehabt. Ein Glied der Gruppe ist auch das neuerdings von Pinner und Fuchs <sup>2)</sup> aus Chloral und essigsäurem Ammoniak erhaltene Trichloräthylidenimid. Keine derartigen Verbindungen scheinen Aceton und Acetal zu geben, von Letzterem bemerkt auch Stass <sup>3)</sup>, dass es durch salpetersaures Silber und Ammoniak nicht verändert werde.

Wir setzen die Untersuchung der Aldehydimide fort.

Berlin, Organ. Laboratorium der Gewerbeakademie.

#### 559. C. Pauly und R. Otto: Zur Kenntniss der Bildung und Constitution des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds.

(Aus dem Laboratorium des Polytechnicum [Carolo-Wilhelminum] zu Braunschweig.)

(Eingegangen am 9. December 1877.)

##### I. Zur Bildung der Disulfoxyde aus Sulfinsäuren.

Wir hatten bei Gelegenheit unserer Untersuchung über Benzoldisulfoxyd und Paratoluoldisulfoxyd, durch welche wir nachwiesen, dass diese Verbindungen neben Sulfonsäuren aus der Benzolsulfinsäure resp. Paratoluolsulfinsäure beim Kochen mit Wasser unter gewöhnlichem Druck und beim Verweilen über wasserentziehenden Substanzen (concentrirter Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid u. a. m.) nach den Gleichungen:



und



entstehen, wiederholt beobachtet, dass sich die Sulfinsäuren schon bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossenen Gefässen unter Bildung namhafter Mengen von Disulfoxyden und Sulfonsäuren zerlegten, während andere Mengen der Sulfinsäuren unter anscheinend gleichen Bedingungen lange Zeit ohne diese Zersetzung zu erleiden, aufbe-

<sup>1)</sup> Ann. Bd. 130, 220.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1068.

<sup>3)</sup> Ann. Bd. 64, 324.

wahrt werden konnten, und uns vorbehalten <sup>1)</sup>, die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens zu ermitteln. Zahlreiche Versuche, über die wir an einem anderen Orte eingehender berichten werden, haben uns nun gezeigt, dass sich in der That die vollkommen reinen und trockenen Sulbinsäuren in geschlossenen Gefässen bei gewöhnlicher Temperatur allerdings nur sehr langsam spontan in Disulfoxyde und Sulfonsäuren zerlegen. So zeigte sich ein in einer zugeschmolzenen Röhre aufbewahrtes Präparat von reiner und wasserfreier Benzolsulbinsäure nach Ablauf von 20 Monaten grösstentheils in Benzoldisulfoxyd und Benzolsulfonsäure umgewandelt. Raacher geht diese Zersetzung vor sich, wenn die sonst reinen Sulbinsäuren eine gewisse Menge von Salzsäure enthalten und auf einen Rückhalt an dieser Säure — von der Darstellung, durch Fällung einer concentrirten Lösung der Natriumsalze der Sulbinsäuren mittelst Salzsäure, herrührend — scheint uns die früher beobachtete relativ schnelle Spaltung der Sulbinsäuren in Disulfoxyde und Sulfonsäuren zurückgeführt werden zu müssen. Als z. B. zu lufttrockener Benzolsulbinsäure unter Abkühlung (um den Zerfall derselben in Disulfoxyd u. s. w. in Folge von Temperaturerhöhung zu vermeiden) trocknes HCl-Gas geleitet und die Säure dann in einem geschlossenen Gefässe stehen gelassen wurde, ward sie bald teigig und enthielt nun eine reichliche Menge von Disulfoxyd und Sulfonsäure, die aber von nun an nur sehr langsam zunahm, so dass in der stark sauren Masse noch nach Monaten nicht unerhebliche Mengen von Sulbinsäure nachzuweisen waren. Wir erklären uns hiernach die Spaltung der Sulbinsäuren bei Gegenwart von HCl durch die wasserentziehende Wirkung der letzteren. Ist durch Austritt einer gewissen Menge von H<sub>2</sub>O die Affinität der HCl zu diesem befriedigt, so muss ein Gleichgewichtszustand eintreten, von wo an weitere Mengen von Disulfoxyden und Sulfonsäuren nicht mehr oder nur noch sehr langsam (und aus einem anderen Grunde) gebildet werden können. Dafür spricht auch, dass schon eine geringe Menge von Feuchtigkeit die Zersetzung der reinen (HCl freien) Sulbinsäuren erheblich verlangsamt und dass bei Gegenwart einer reichlichen Menge von Wasser (z. B. beim Aufbewahren der Säuren in zugeschmolzenen Röhren unter Wasser) die Zersetzung auch innerhalb vieler Monate nur eine minimale ist.

Bei der Spaltung der Sulbinsäuren spielt der Sauerstoff keine Rolle, wenigstens findet dieselbe auch statt, wenn die Säuren in durch Quecksilber abgesperrten Räumen über wasserentziehenden Substanzen verweilen; ob die geringe Menge des in dem Luftvolumen der Gefässe enthaltenen Sauerstoffs zum Zustandekommen der Zersetzung erforderlich ist, ob mit anderen Worten der Sauerstoff bei der Reaction eine

<sup>1)</sup> Vergl. unsere Mittheilung über neue Bildungsweisen des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds in diesen Berichten IX, 1689.

einleitende Rolle spielt, werden weitere Versuche, die wir uns vorbehalten, zeigen.

## II. Zur Constitution der Disulfoxyde.

Wird eine alkoholische Lösung von Benzoldisulfoxyd mit Zinkstaub erwärmt, so findet rasch und ganz glatt Zerlegung des Disulfoxyds in das Zinksalz der Sulfinssäure und Zinkmercaptid nach Gleichung:



statt. Völlig analog wird unter denselben Bedingungen aus dem Paratoluoldisulfoxyd paratoluolsulfin-saures Zink und die Zinkverbindung des Paratoluolsulhydrats gebildet.

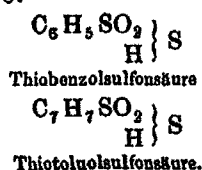
Auf Grund dieser Reaction kann man die Disulfoxyde als Verbindungen von der Constitution:



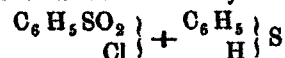
und



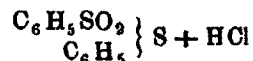
ansetzen, d. h. als ätherartige Verbindungen zweier Thio-sulfonsäuren, resp. der Thiobenzolsulfonsäure und Thio-paratoluolsulfonsäure:



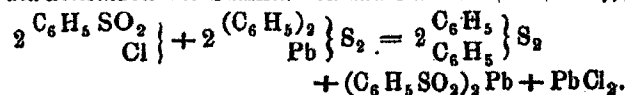
Versuche, diese Thioäther synthetisch aus den Sulhydraten und Sulfonsäuren darzustellen, haben bislang zu dem gewünschten Resultate nicht geführt. Wir erinnern daran, dass der Eine von uns schon früher, gemeinschaftlich mit Schiller, aber mit negativem Erfolge, die Darstellung derartiger Verbindungen durch Einwirkung der Chloranhydride der Sulfonsäuren auf die Sulhydrate versucht hat, z. B.:



könnten geben



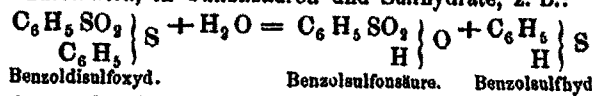
und dass, wenn man statt der Sulhydrate deren Bleiverbindungen anwendet, auch nicht die gesuchten Thioäther, sondern Disulfide neben den Bleisalzen der Sulfin-säuren und Chlorblei entstehen<sup>1)</sup>, z. B.:



<sup>1)</sup> Vergl. A. Schiller u. E. Otto: Versuche zur Darstellung von Thioäthern der Benzolsulfonsäure und Paratoluolsulfonsäure. Diese Berichte IX, 1687.

Kocht man die Disulfoxyde mit wässerigen Alkalien, so resultiren als Zersetzungsproducte: Sulfonsäuren, Sulfinssäuren, Disulfide und kleine Mengen von Sulphydraten, wie Einer von uns schon vor längerer Zeit für das Paratoluoldisulfoxyd nachgewiesen hat.<sup>1)</sup>

Die Bildung dieser Producte lässt sich auf folgende Weise erklären: Zunächst spalten sich Thioäther, analog den von Michler<sup>2)</sup> und dem Einen von uns gemeinschaftlich mit Schiller<sup>3)</sup> untersuchten Thioäthern, in Sulfonsäuren und Sulphydrate, z. B.:

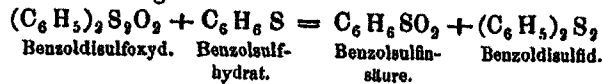


Benzoldisulfoxyd.

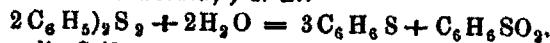
Benzolsulfonsäure.

Benzolsulphydrat.

von welchen die Sulphydrate sogleich weiter auf noch vorhandenes Disulfoxyd unter Bildung von Sulfinssäuren und Disulfiden, z. B. im Sinne der Gleichung:

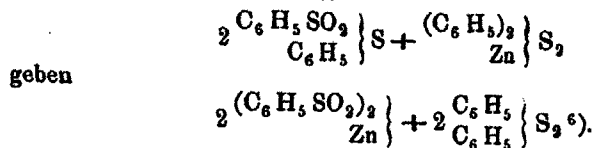


einwirken. Die kleinen Mengen von Sulphydraten endlich, die bei der Zersetzung auftreten, entstehen in Folge der Einwirkung des Alkalis auf die Disulfide, welche dabei langsam in Sulphydrate und Sulfinssäuren zersetzt werden,<sup>4)</sup> z. B.:



Entständen die Sulfinssäuren allein durch die Einwirkung des Alkalis aus den Disulfiden, so müsste deren Menge geringer<sup>5)</sup> und die der entstehenden Sulphydrate eine der thatsächlich entstehenden Menge der Sulfinssäuren entsprechend d. h. wesentlich grössere sein, als der Fall ist.

Dass die zwischen den Sulphydraten und Disulfoxyden angenommene Reaction nicht unmöglich ist, geht daraus hervor, dass beim Vermischen weingeistiger Lösungen von Zinkphenylmercaptid und Benzoldisulfoxyd sich sofort, schon in der Kälte, benzolsulfinsaures Zink und Benzoldisulfid bildet:



<sup>1)</sup> Vergl. R. Otto, J. Löwenthal und A. v. Gruber: über Toluolbisulfoxyd und Toluolsulfür. Ann. Chem. Pharm. Bd. 160, S. 101.

<sup>2)</sup> Vergl. dessen Abhandlung: Zur Kenntniss der Mercaptanester. Ann. Chem. Pharm. Bd. 176, S. 177.

<sup>3)</sup> Diese Berichte IX, 1634.

<sup>4)</sup> Vergl. R. Schiller und R. Otto: Zur Kenntniss der Reactionen des Benzoldisulfids und Paratoluoldisulfids. Diese Berichte IX, 1637.

<sup>5)</sup> Nach unseren Erfahrungen werden die Disulfide erst bei sehr langer Einwirkung des Alkalis und nur in ganz verdünnter wässriger oder alkoholischer Lösung in Sulphydrate und Sulfinssäuren zerlegt. (A. a. O).

<sup>6)</sup> Auch diese Reaction spricht für die Auffassung der Verbindungen als Thioäther.

Ebenso enthält das durch Erhitzen gleicher Molecüle Benzoldisulfoxyd und Benzolsulphydrat für sich erhaltene Reactionsproduct neben Benzolsulfonsäure und anderen, vermuthlich durch secundäre Zersetzung aus der Benzolsulfonsäure<sup>1)</sup> entstandenen Producten, Benzoldisulfid, woraus man wohl den Schluss auf eine analoge Reaction ziehen darf. Wie sich Toluolsulphydrat und Toluoldisulfoxyd gegen einander verhalten, haben wir noch nicht geprüft.

Weitere Versuche über die interessanten Verbindungen behalten wir uns vor.

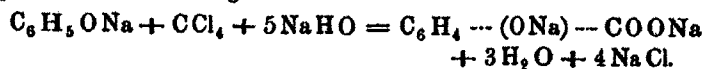
**560. Georg Hesse: Ueber die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf substituirte Phenole in alkalischer Lösung.**

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

(Vorgetragen in der Sitzung vom 12. November von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit haben die HHrn. Reimer und Tiemann<sup>2)</sup> gezeigt, dass bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Phenol in alkalischer, schwach alkoholischer Lösung Salicylsäure und Paroxybenzoesäure entstehen.

Die Bildung der beiden mit einander isomeren Verbindungen erfolgt nach der Gleichung:



Durch Kohlenstofftetrachlorid, welches in Anwesenheit überschüssigen Alkalis wirkt, d. i. durch nascirende Kohlensäure, werden demnach Alkaliphenolate ebenso wie durch freie Kohlensäure umgewandelt; in beiden Fällen werden Phenolcarbonsäuren gebildet. Die erstere Reaction tritt in schwach alkoholischer Lösung und bereits bei 100° ein, die letztere erfordert die vorherige Darstellung der trockenen Alkaliphenolate und die Anwendung einer höheren Temperatur. Dieser Umstand machte es von vornherein wahrscheinlich, dass mit Hilfe von Tetrachlorkohlenstoff die Carboxylgruppe auch in das Molecül solcher substituierter Phenole einzuschieben sei, deren Alkalisalze sich bei höherer Temperatur zersetzen und auf welche daher die Kohlensäurereaction nicht anwendbar ist.

Die Tetrachlorkohlenstoffreaction verläuft genau analog der Reaction des Chloroforms, durch welches letztere, wenn es bei Gegenwart überschüssiger Alkalilauge wirkt, Phenol in die den obigen Säuren

<sup>1)</sup> Beim Erhitzen für sich auf 100° scheint die Säure nicht in demselben Sinne zerlegt zu werden, wie z. B. beim Erhitzen mit Wasser. Ansser Benzolsulfonsäure und kleinen Mengen von SO<sub>2</sub> entstehen, nicht immer neben Disulfoxyd, in Alkohol schwer lösliche Producte, deren Untersuchung uns noch beschäftigt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1285.

entsprechenden Aldehyde, Salicylaldehyd und Paroxybenzaldehyd, umgewandelt wird.

Hr. Tiemann hat mich veranlasst, die Tetrachlorkohlenstoffreaction, um ihre Allgemeinheit zu prüfen, auf eine Reihe substituierter Phenole anzuwenden; ich habe dabei die folgenden Resultate erhalten.

Um mich mit den Details der mehrfach erwähnten Reaction praktisch bekannt zu machen, habe ich zunächst die von Reimer und Tiemann mit Phenol angestellten Versuche wiederholt. Ich habe dabei Phenol, Alkali und Tetrachlorkohlenstoff genau in den durch die bereits angeführte Gleichung geforderten Gewichtsverhältnissen zusammengebracht. Ein analoges Verfahren habe ich auch in allen übrigen Fällen eingeschlagen und nachdem ich in der obigen Gleichung das Phenol durch das zur Anwendung zu bringende substituierte Phenol ersetzt hatte, davon eine dem Moleculargewicht desselben entsprechende Gewichtsmenge angewandt. Durch Versuche habe ich mich überzeugt, dass es für den zu erzielenden Erfolg ziemlich gleichgültig ist, ob Kalium- oder Natriumhydrat angewandt wird. Gewöhnlich habe ich mich des Kaliumhydrats bedient, weil dieses etwas rascher als Natriumhydrat zu wirken scheint.

Die concentrirte, wässrige, alkalische Lösung des Phenols resp. des substituirten Phenols wurde stets mit soviel Alkohol versetzt, dass das hinzugefügte Kohlenstofftetrachlorid sich in der Flüssigkeit nahezu auflöste. Das Gemisch wurde danach in zugeschmolzenen Röhren je nach der Natur des angewandten Phenols oder substituirten Phenols bei verschiedenen Temperaturen digerirt, bis eine reichliche Ausscheidung von Chlorkalium sich in den Röhren zeigte.

Salicylsäure und Paroxybenzoësäure aus Phenol  
 $C_7H_6O_3 = C_6H_4(OH)(COOH).$

Tetrachlorkohlenstoff wirkt in alkalischer, schwach alkoholischer Lösung auf Phenol, wie Reimer und Tiemann bereits mitgetheilt haben, schon bei 100° ein. Ich habe auch die übrigen Beobachtungen der genannten Forscher durchaus bestätigt gefunden und bemerke nur ergänzend, dass die noch offene Frage, ob unter den bei der Tetrachlorkohlenstoffreaction obwaltenden Bedingungen vorwiegend Salicylsäure oder Paroxybenzoësäure entsteht, nach meinen Versuchen dahin zu entscheiden ist, dass Paroxybenzoësäure stets in grösserer Menge gebildet wird.

Die in der früher beschriebenen Weise isolirten Säuren habe ich durch Chloroform von einander getrennt, durch Umkrystallisiren gereinigt und danach analysirt.

Eine Elementaranalyse der so dargestellten Paroxybenzoësäure führte zu folgenden Zahlen:

		Theorie.	Versuch.
C <sub>7</sub>	84	60,87	60,81
H <sub>6</sub>	6	4,35	4,46
O <sub>3</sub>	48	34,78	—
	138	100,00.	

Eine Silberbestimmung in dem primären Silbersalz (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>AgO<sub>3</sub>) der mittelst der Chlorkohlenstoffreaction erhaltenen Salicylsäure lieferte das nachstehende Resultat:

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	44,08	43,31.

Orthonitrosalicylsäure (Stellung der Nitrogruppe auf das Phenolhydroxyl bezogen) aus Orthonitrophenol (Schmpkt. 45°) C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)(OH)(COOH).

Je 6 Gr. des flüchtigen, bei 45° schmelzenden Nitrophenols (Orthonitrophenols) wurden in schwach alkoholischer Lösung mit den erforderlichen Mengen Kaliumhydrat und Tetrachlorkohlenstoff im zugeschmolzenen Rohre zunächst bei 100° digerirt. Da eine merkliche Kaliumchloridabscheidung unter diesen Bedingungen nicht eintrat, wurde die Temperatur auf 140° gesteigert. Nach fünf- bis sechsständigem Erhitzen hatte sich neben vielem Harz etwas Chlorkalium abgeschieden, dessen Menge sich bei längerem Digeriren nicht mehr vermehrte. Die Röhren wurden daher geöffnet; das stark alkalisch reagirende Reactionsproduct zeigte einen deutlichen Ammoniakgeruch. Nachdem ich Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff durch Verdampfen verjagt hatte, säuerte ich die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure an und destillirte das nicht angegriffene Nitrophenol in einem Strom von Wasserdämpfen ab. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde durch Filtriren von ausgeschiedenen harzigen Producten getrennt und nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess beim Verdunsten geringe Mengen einer Säure, welche, durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Hinzufügen von Thierkohle gereinigt, schwach gelb gefärbte, krystallwasserhaltige Nadeln darstellt. Das Krystallwasser wird bei 100° ausgetrieben; die so getrocknete Verbindung schmilzt bei 143°; die krystallwasserhaltige Säure dagegen schon bei 123°.

Die reine Verbindung löst sich unschwer schon in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie Alkohol und Aether; ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid purpurroth gefärbt. Die Säure ist nach den beschriebenen Eigenschaften identisch mit einer von H. Hübner und L. B. Hall<sup>1)</sup> durch Nitiren von Salicylsäure erhaltenen. Die von diesen Forschern dargestellte Säure zeigt namentlich auch genau dieselben Schmelzpunkte, wie die von mir gewonnene Verbindung. Hüb-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1320; VIII, 1217.



ner und Hall haben diese Säure als Orthonitrosalicylsäure angesprochen, weil dieselbe beim Abspalten von Kohlensäure Orthonitrophenol liefert. Durch den von mir ausgeführten Wiederaufbau der Orthonitrosalicylsäure aus Orthonitrophenol wird diese Auffassung bestätigt. Die auf dem angegebenen Wege erhaltenen Ausbeuten an Orthonitrosalicylsäure waren allerdings sehr geringe und betragen meist nur 1 pCt. vom Gewichte des angewandten Orthonitrophenols. Nichtsdestoweniger ist es mir einmal gelungen, aus den Mutterlaugen der Orthonitrosalicylsäure, eine zweite davon verschiedene, namentlich noch leichter lösliche Säure abzuscheiden. Dieselbe krystallisirte in schönen, grossen, farblosen Prismen, welche bei 100° durch Krystallwasserverlust trübe wurden und bei 186—187° schmolzen.

Diese Säure giebt mit Eisenchlorid keine Reaction und ist voraussichtlich eine Orthonitroparoxybenzoesäure. Die von dieser Verbindung erhaltene Menge war jedoch zu gering, um eine genauere Untersuchung zu gestatten. Es ist jedoch bemerkenswerth, dass aus Orthonitrophenol durch die Tetrachlorkohlenstoffreaction zwei verschiedene Säuren gebildet werden und dass als Hauptproduct Orthonitrosalicylsäure entsteht. Das obige substituirte Phenol verhält sich in dieser Beziehung abweichend von dem Phenol *par excellence*, welches unter sonst gleichen Bedingungen, wie schon bemerkt, vorwiegend Paroxybenzoesäure liefert.

Bildung von Paranitrosalicylsäure, (Stellung der Nitrogruppe auf das Phenolhydroxyl bezogen) aus Paranitrophenol (Schmpkt. 114°)  $C_7H_5NO_3 = C_6H_3(NO_2)(OH)(COOH)$ .

Besser als bei dem Orthonitrophenol verläuft die Tetrachlorkohlenstoffreaction bei dem bei 114° schmelzenden Paranitrophenol; auch hat man in diesem Falle nicht nöthig, das Reactionsgemisch höher als auf 100° zu erhitzen. Man setzt das Digeriren fort, bis die Ausscheidung von Chlorkalium sich nicht mehr vermehrt. Dem von Alkohol und überschüssigem Chlorkohlenstoff befreiten, mit Salzsäure versetzten Reactionsproduct entzieht Aether eine Säure, welche noch mit grösseren Mengen unzersetzten Paranitrophenols gemengt ist. Um beide Verbindungen von einander zu trennen, wurde der beim Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand mit Wasser unter Zusatz von Bariumcarbonat ausgekocht. Dieses Salz wird von der entstandenen Nitrophenolcarbon säure zersetzt, vom Nitrophenol aber nicht angegriffen. Aus der von überschüssigem Bariumcarbonat abfiltrirten Lösung, in welcher sich neben unverändertem Paranitrophenol das Bariumsalz der gebildeten Säure befand, wird das erstere durch Ausschütteln mit Aether entfernt. Setzt man nun Salzsäure hinzu, so wird die in der Lösung vorhandene organische Säure in Freiheit gesetzt und kann der Flüssigkeit nunmehr durch Schütteln mit Aether leicht entzogen werden.

Die auf dem angegebenen Wege isolirte Verbindung bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser farblose, gerade abgestumpfte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 228–229° liegt. Die Säure löst sich in Wasser schwieriger (100 Theile Wasser nehmen davon bei 22° nur 0.176 Theile auf) als die aus Orthonitrophenol dargestellte Orthonitrosalicylsäure, die Löslichkeitsverhältnisse beider Verbindungen in Alkohol und Aether sind dagegen nicht auffällig verschieden; auch mit Eisenchlorid giebt die bei 228° schmelzende Säure nahezu dieselbe rothe Reaction, wie die Orthonitrosalicylsäure.

Die mit der reinen, aus Paranitrophenol erhaltenen Säure angestellten Elementaranalysen führten zu folgenden Zahlen:

	Theorie.		Versuch.	
C <sub>7</sub>	84	45.90 pCt.	45.96	— pCt.
H <sub>5</sub>	5	2.73 -	3.09	— -
N	14	7.65 -	—	8.13 -
O <sub>3</sub>	80	43.72 -	—	— -
	183	100.00 pCt.		

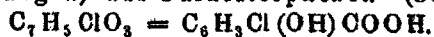
Die Verbindung wird durch diese Zahlen als eine Nitrophenol-carbonsäure charakterisirt. Die angeführten Eigenschaften zeigen, dass dieselben mit der seit längerer Zeit bekannten, neuerdings von H. Hübner und H. Wattenberg <sup>1)</sup> ausführlich untersuchten Paranitrosalicylsäure identisch ist, welche bei dem Nitriren der Salicylsäure als Hauptproduct gebildet wird. Man hat diese Verbindung Paranitrosalicylsäure genannt, weil sie beim Abspalten von Kohlensäure Paranitrophenol liefert; meine synthetischen Versuche bestätigen diese Auffassung.

Eine mit der obigen isomere Säure habe ich unter den Producten der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf eine alkalische Lösung von Paranitrophenol nicht auffinden können; allem Anschein nach entsteht dabei allein die bei 228° schmelzende Paranitrosalicylsäure.

Von dem dritten isomeren, bei 96° schmelzenden Nitrophenol, habe ich mir leider bis jetzt nicht Quantitäten verschaffen können, welche zu einem genaueren Studium der Chlorkohlenstoffreaction auf diese Verbindung genügten. Dagegen habe ich Chlorkohlenstoff in alkalischer Lösung mehrfach auf Trinitrophenol, sowie auf Orthoamidophenol einwirken lassen, jedoch ohne dass es mir gelungen ist, Carboxylgruppen in die Molecüle dieser Verbindungen einzuführen. In beiden Fällen wurden nur Producte einer weit fortgeschrittenen Zersetzung (wie Harze und besonders Ammoniak) erhalten. Mit besserem Erfolg habe ich die Monochlorphenole angewandt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1217.

Parachlorsalicylsäure (Stellung des Chlors auf das Phenolhydroxyl bezogen) aus Parachlorphenol. (Schmpkt. 41°.)



Das zu den folgenden Versuchen benutzte Parachlorphenol habe ich nach der Vorschrift von Petersen und Bähr-Predari<sup>1)</sup> durch Einleiten von Chlor in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von Phenol und wenig Wasser dargestellt. Die reine bei 216—218° siedende Verbindung wurde in kleinen Partien in schwach alkoholischer Lösung mit Kaliumhydrat und Chlorkohlenstoff 5—6 Stunden in zugeschmolzenen Röhren bei 135—140° digerirt, bei welcher Temperatur die Reaction in dem vorliegenden Fall am besten verläuft. Die vom ausgeschiedenen Chlorkalium abgegossene, dunkelbraune Flüssigkeit wurde, nachdem man daraus Alkohol und überschüssiges Kohlenstofftetrachlorid durch Verdampfen verjagt hatte, mit Salzsäure übersättigt und zur Entfernung des unzersetzt gebliebenen Parachlorphenols in einem Strom von Wasserdämpfen destillirt. Aus der zurückbleibenden, durch Filtriren von harzigen Ausscheidungen getrennten heissen Lösung schied sich beim Erkalten eine weisse Verbindung ab, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Wasser in zarten, constant bei 167—168° schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Es haften diesem Körper hartnäckig Spuren einer gelben amorphen Substanz an, deren wässrige Lösungen schön blau violett fluoresciren; Lösungen der völlig reinen Verbindung zeigen diese Erscheinung nicht.

Die Substanz gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

	Theorie.		Versuch.		
C <sub>7</sub>	84	48.69	48.53	—	—
H <sub>5</sub>	5	2.90	3.10	—	—
Cl	35.5	20.58	—	20.79	20.47
O <sub>3</sub>	48	27.83	—	—	—
	172.5	100.00.			

Die gefundenen Zahlen stimmen, wie ersichtlich, mit denen überein, welche die erwartete Parachlorphenolcarbonsäure verlangt. Die aus Parachlorphenol erhaltene Verbindung ist eine starke Säure. Sie löst sich in ca. 1100 Theilen Wasser von 20° und in etwa 80 Theilen Wasser von 100° und ist leicht löslich auch in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rothviolett gefärbt. Die Alkali- und Erdalkalimetallsalze der beschriebenen Parachlorphenolcarbonsäure sind in Wasser leicht löslich, ihr Blei- und Silbersalz sind schwer lösliche Verbindungen.

Durch die Analyse des primären Bariumsalses wurde festgestellt, dass dasselbe mit 3 Mol. Krystallwasser krystallisirt, also nach der Formel  $(C_6H_4Cl(OH)COO)_2Ba \cdot 3aq$  zusammengesetzt ist.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLVII, 122.

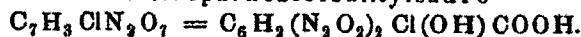
Um zu entscheiden, von welcher Oxybenzoesäure die beschriebene Parachlorphenolcarbonsäure abzuleiten ist, wurde daraus das Chloratom eliminirt und durch Wasserstoff ersetzt. Es geschah dies durch gelindes Erhitzen der Säure mit Natriumamalgam und wenig Wasser. Die obige Parachlorphenolcarbonsäure wird auf diesem Wege glatt in Salicylsäure umgewandelt und dadurch als Parachlorsalicylsäure (Stellung des Chlors auf das Phenolhydroxyl bezogen) charakterisirt.

Parachlorsalicylsäure ist bereits wiederholt und zwar auf verschiedene Weise erhalten worden. Schmitt<sup>1)</sup> ist bei ihrer Darstellung von der Paranitrosalicylsäure, Hübner und Brenken<sup>2)</sup> von der Metachlororthonitrobenzoesäure ausgegangen; Beilstein<sup>3)</sup> hat die Schmitt'schen Versuche wiederholt. Hübner und Brenken, sowie auch Beilstein haben Parachlorsalicylsäure endlich ebenfalls durch directes Chloriren von Salicylsäure erhalten.

Die auf den angegebenen verschiedenen Wegen dargestellten Säuren sind nach den vorliegenden Beschreibungen, wenn man dabei von sehr geringen Unterschieden in den Schmelzpunktsangaben absieht, sämmtlich untereinander und mit der von mir synthetisch dargestellten Parachlorsalicylsäure identisch. Nur in dem Verhalten der Bariumsalze zeigen die von Hübner und Brenken untersuchte und die von mir erhaltene Säure geringe Abweichungen. Die primären Bariumsalze enthalten allerdings bei beiden Säuren 3 Mol. Krystallwasser; das von Hübner und Brenken untersuchte Bariumsalz bräunte sich aber schon bei 150° und verkohlte bei 180°, während das Bariumsalz meiner Säure noch bei 230° vollständig unverändert blieb. Vielleicht beruht die von den HHrn. Hübner und Brenken beobachtete Bräunung auf dem Vorhandensein einer geringen Verunreinigung in dem von ihnen untersuchten Bariumsalze.

Die obige Parachlorsalicylsäure ist allem Anschein nach die einzige Phenolcarbonsäure, welche sich bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff und Alkali auf Parachlorphenol in alkalischer Lösung bildet. Parachlorphenol und Paranitrophenol verhalten sich also insofern bei der Chlorkohlenstoffreaction gleich, als beide dadurch nur in substituirte Salicylsäuren und nicht auch in Phenolcarbonsäuren umgewandelt werden, welche sich von einer der beiden anderen Oxybenzoesäuren ableiten.

#### Dinitroparachlorsalicylsäure



Wenn man Parachlorsalicylsäure mit wenig Wasser befeuchtet und mit rauchender Salpetersäure übergießt, so löst sie sich unter

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Chemie 1864, 331.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 321.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VIII, 316.

reichlicher Entwicklung rother Dämpfe zu einer gelben Flüssigkeit, aus welcher sich bei Zusatz von Wasser eine gelbe krystallinische Verbindung abscheidet. Dieselbe kann durch Umkrystallisiren aus Wasser in langen, gelben Nadeln erhalten werden, welche bei 78° schmelzen.

Die so bereitete Verbindung ist nach der damit angestellten Elementaranalyse Dinitroparachlorsalicylsäure, wie die folgenden Zahlen zeigen:

	Theorie.		Versuch.
C <sub>7</sub>	84	32.00	32.59
H <sub>3</sub>	3	1.14	1.69
Cl	35.5	13.52	—
N <sub>2</sub>	28	10.67	—
O <sub>7</sub>	112	42.67	—
	<hr/> 262.5.		

Orthochlorphenolcarbonsäure aus Orthochlorphenol  
 $C_7 H_3 Cl O_3 = C_6 H_3 Cl (OH) COOH.$

Das zu den folgenden Versuchen benutzte Orthochlorphenol habe ich zunächst versucht, nach der Vorschrift von Faust und Müller <sup>1)</sup> darzustellen. Es wird dabei trocknes Chlor in Phenol geleitet, bis eine der Substitution eines Wasserstoffatoms durch ein Chloratom entsprechende Gewichtszunahme eingetreten ist. Auf diese Weise habe ich jedoch weder durch Arbeiten bei höherer (80°), noch bei niedriger (20°) Temperatur eine erhebliche Menge eines unter 200° siedenden chlosubstituirtten Phenols erhalten können. Mit besserem Erfolg habe ich das Orthochlorphenol aus den Rückständen von der Darstellung des Parachlorphenols bereitet.

Die bei 176° constant siedende Verbindung wurde in der mehrfach beschriebenen Weise der Tetrachlorkohlenstoffreaction unterworfen. Nach meinen Beobachtungen hält man dabei zweckmässig eine Temperatur von 125—136° ein. Der purpurroth gefärbte Inhalt der bei dieser Temperatur mehrere Stunden digerirten Röhren wurde nach dem Verdampfen des Alkohols und unzersetzten Chlorkohlenstoffs angesäuert und von unangegriffenem Orthochlorphenol durch Destillation im Dampfstrom befreit. Die dabei zurückbleibende von harzigen Ausscheidungen getrennte Flüssigkeit setzte bei weiterem Eindampfen eine gelblich weisse Substanz in kugeligen Aggregaten ab.

Aus den Mutterlaugen konnten weitere Mengen dieser Verbindung durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden. Die Substanz lässt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser im reinen Zustande gewinnen; leichter gelingt dies, wenn man die oben erwähnte gelblich weisse Masse mit Wasser und Bariumcarbonat auskocht. Es geht dabei das Bariumsalz einer Säure in Lösung. Aus letzterer wird die

freie Säure durch Salzsäure abgetrennt und danach aus Wasser umkrystallisirt. Sie bildet dann feine, weisse Nadeln, welche wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether sind.

Die reine Verbindung schmilzt constant bei 164—165° und ist bei vorsichtigem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unzersetzt sublimirbar. Ihre wässrige Auflösung wird durch Eisenchlorid gelb bis braun gefärbt.

Bei der Analyse der Substanz habe ich die folgenden Zahlen erhalten:

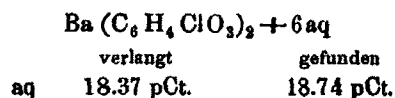
	Theorie.		Versuch.	
C <sub>7</sub>	84	48.69	48.73	—
H <sub>5</sub>	5	2.90	3.00	—
Cl	35.5	20.59	—	20.02
O <sub>3</sub>	48	27.83	—	—
	172.5	100.00.		

Aus den vorstehenden Werthen erhellt, dass die beschriebene Säure eine Chlorphenolcarbonsäure ist, welche, da sie vom Orthochlorphenol abstammt, Orthochlorphenolcarbonsäure genannt werden muss.

Die Säure bildet mit den Alkalien und alkalischen Erden leicht lösliche Salze. In einer mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung der Säure bringt Kupfersulfat einen grüngrauen, Bleiacetat einen weissen, Silbernitrat aber keinen Niederschlag hervor.

Von den Salzen habe ich das auf dem bereits angegebenen Wege dargestellte neutrale Bariumsalz etwas eingehender untersucht und gefunden, dass dasselbe sich beim Eindampfen seiner Lösungen mit 6 Mol. Krystallwasser ausscheidet. Das Krystallwasser ist bei 120° vollständig auszutreiben.

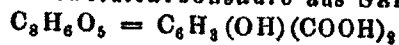
Die Formel



Die im Vorstehenden beschriebene, aus dem Orthochlorphenol dargestellte Orthochlorphenolcarbonsäure ist, da sie in ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid nicht sowohl mit der Salicylsäure als vielmehr mit der Paroxybenzoesäure übereinstimmt, wahrscheinlich ein Derivat der letzteren Verbindung und in diesem Falle als Orthochlorparoxybenzoesäure (Stellung des Chlors auf das Phenolhydroxyl bezogen) zu bezeichnen. Ich habe versucht, das Chlor durch Erhitzen derselben mit wenig Wasser und Natriumamalgam gegen Wasserstoff auszutauschen, um so die Richtigkeit der obigen Folgerung zu prüfen; diese Versuche haben jedoch zu keinem Resultat geführt. Auch ist es mir bis jetzt nicht gelungen, unter den Producten der Chlorkohlenstoffreaction auf Orthochlorphenol eine zweite mit der beschriebenen isomere Orthochlorphenolcarbonsäure aufzufinden.

Eine Chlorparoxybenzoesäure<sup>1)</sup> ist vor einiger Zeit von R. Peltzer durch Chloriren von paroxybenzoesaurem Silber dargestellt worden; die so bereitete Chlorparoxybenzoesäure, welche sich gegen Eisenchlorid allerdings genau wie die obige Säure verhält, schmilzt erst bei 187—165°; beide Verbindungen scheinen danach nur isomer und nicht identisch zu sein.

#### $\alpha$ - und $\beta$ -Phenoldicarbonsäure aus Salicylsäure



Eine Phenoldicarbonsäure ist aus Salicylsäure zuerst von H. Ost<sup>2)</sup> vermittelt der Kohlensäurereaction dargestellt worden. K. Reimer und Ferd. Tiemann<sup>3)</sup> haben mit Hilfe der Chloroformreaction aus Salicylsäure zwei isomere Aldehydsäuren Para- und Ortho-Aldehydsalicylsäure dargestellt und Ferd. Tiemann und C. L. Reimer<sup>4)</sup> haben später gezeigt, dass bei der Oxydation die Paraaldehydsalicylsäure in die Ost'sche Phenoldicarbonsäure, welche als  $\alpha$ -Phenoldicarbonsäure bezeichnet ist, die Orthoaldehydsalicylsäure aber in eine damit isomere  $\beta$ -Phenoldicarbonsäure übergeht. In der  $\alpha$ -Phenoldicarbonsäure steht eine der beiden Carboxylgruppen in der Orthostellung, die andere in der Parastellung zum Phenolhydroxyl, in der  $\beta$ -Phenoldicarbonsäure nehmen diesem Hydroxyl gegenüber beide Carboxyle die Orthostellung ein. Durch die nachstehenden Versuche habe ich festgestellt, dass durch die Chlorkohlenstoffreaction die beiden obigen isomeren Phenoldicarbonsäuren gleichzeitig aus Salicylsäure gebildet werden.

Tetrachlorkohlenstoff wirkt auf eine alkalische, schwach alkoholische Lösung von Salicylsäure am besten bei 120—130° ein. Der braunschwarz gefärbte Inhalt der längere Zeit bei dieser Temperatur digerirten Röhren wurde, nachdem man daraus Alkohol und überschüssigen Chlorkohlenstoff durch Verdampfen verjagt hatte, mit Wasser verdünnt, von ziemlich bedeutenden Harzabscheidungen abfiltrirt und mit Salzsäure versetzt, wodurch ein brauner Niederschlag entstand. Der Lösung wurden die letzten Reste der darin enthaltenen Säuren durch Aether entzogen. Den mit dem Rückstand vom Aetherauszuge vereinigten Niederschlag löste ich in Wasser unter Zusatz von soviel Ammoniak, dass eine genau neutralreagirende Lösung entstand.

#### $\beta$ -Phenoldicarbonsäure.

Die  $\beta$ -Phenoldicarbonsäure bildet ein sehr schwer lösliches, neutrales Bariumsalz; die neutralen Bariumsalze der  $\alpha$ -Phenoldicarbon-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 284.

<sup>2)</sup> Journ. pr. Chemie N. F. XIV, 98 XV. 301.

<sup>3)</sup> Diese Berichte IX, 1271.

<sup>4)</sup> Diese Berichte X, 1570.

säure und der in dem Gemenge stets vorhandenen, unzersetzten Salicylsäure sind dagegen in Wasser leicht löslich. Um etwa gebildete  $\beta$ -Phenoldicarbonsäure zu isoliren, wurde daher die obige neutrale Ammoniaksalzlösung mit Bariumchlorid versetzt und erbitzt. Es schied sich dabei in der That ein Bariumsalz als körnigkrystallinischer Niederschlag ab. Dieses lieferte beim Zersetzen mit Salzsäure eine Säure, welche in völlig reinem Zustande lufttrocken bei 239—240° schmolz, und deren wässrige Lösungen eine charakteristische, blaue Fluorescenz zeigten. Die Säure wurde an diesen Eigenschaften, so wie durch das Verhalten ihres Bariumsalzes unzweifelhaft als  $\beta$ -Phenoldicarbonsäure erkannt.

#### $\alpha$ -Phenoldicarbonsäure.

Aus der von dem ausgeschiedenen Bariumsalze abfiltrirten, neutralen Lösung fiel beim Ansäuern mit Salzsäure ein Niederschlag, aus welchem die vorhandene unzersetzte Salicylsäure nach dem Trocknen durch Auskochen mit Chloroform entfernt wurde. Der dabei ungelöst bleibende Rückstand wurde wiederholt aus Wasser umkrystallisirt; ich erhielt so eine Verbindung in feinen, weissen Nadeln, welche sich bei einer vergleichenden Untersuchung als vollständig identisch mit der  $\alpha$ -Phenoldicarbonsäure erwies.

Bei dem Verbrennen der Substanz wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Theorie.		Versuch.	
C <sub>8</sub>	96	52.75	52.55	52.31
H <sub>6</sub>	6	3.30	3.37	3.46
O <sub>5</sub>	80	43.95	—	—
	182	100.00.		

Die Analyse des sauren Silbersalzes, welches durch Versetzen einer heissen, wässrigen Lösung der Säure mit Silbernitrat dargestellt wurde, lieferte das folgende Ergebniss:

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> AgO <sub>5</sub> .	Gefunden.
Ag	37.37	37.08.

Durch die Chlorkohlenstoffreaction wird aus Salicylsäure vorwiegend  $\alpha$ -Phenoldicarbonsäure,  $\beta$ -Phenoldicarbonsäure dagegen in weit geringerer Menge gebildet.



581. **Herrn. Herzfeld: Ueber Abkömmlinge d. Paroxybenzaldehyds.**  
III. Mittheilung.

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

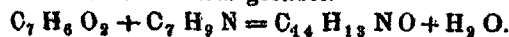
(Vorgetragen in der Sitzung vom 12. November von Hrn. Tiemann.)

Im Laufe des verfloßenen Jahres habe ich wiederholt, zunächst in Gemeinschaft mit Hrn. F. Tiemann<sup>1)</sup>, später allein<sup>2)</sup>, über Derivate des Paroxybenzaldehyds berichtet; den früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand füge ich noch die folgenden hinzu.

**Einwirkung von Paratoluidin auf Paroxybenzaldehyd.**

Wenn man ca. 5 Theile Paroxybenzaldehyd, in Aether gelöst, mit einer ätherischen Lösung von etwa 4 Theilen Paratoluidin vermischt, so scheidet sich sofort ein orangefarbener Körper aus, den man durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen kann. Er krystallisirt in quadratischen Blättchen, die bei 213° schmelzen. Er ist in Wasser, Benzol und Chloroform sehr schwer löslich, löst sich leichter in Aether und sehr leicht in heissem Alkohol.

Nach der damit angestellten Elementaranalyse hat sich die Verbindung, analog der aus Anilin und Paroxybenzaldehyd<sup>3)</sup> entstandenen, durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus 1 Mol. Paroxybenzaldehyd und 1 Mol. Paratoluidin gebildet.



Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen sind die folgenden:

0.1492 Gr. gaben 0.1152 Gr. Wasser und 0.5780 Gr. Kohlensäure.

	Berechnet.		Gefunden.
C <sub>14</sub>	168	79.62	79.85
H <sub>13</sub>	13	6.16	6.48
N	14	6.64	—
O	16	7.58	—

211.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien wird die Verbindung in Paroxybenzaldehyd und Paratoluidin zurückverwandelt.

**Chlorparoxybenzaldehyd  $C_7 H_5 Cl O_2 = C_6 H_5 Cl(OH)(COH)$ .**

Man erhält diese Verbindung, wenn man über trockenen, fein gepulverten Paroxybenzaldehyd einen langsamen Strom von Chlorgas leitet. Es entwickeln sich dabei reichliche Mengen von Salzsäure; die Masse erwärmt sich bedeutend, und man thut gut, das Gefäß, in dem die Operation ausgeführt wird, abzukühlen. Hört die Entwicklung von Salzsäure auf, so zerreibt man die zusammengesinterte Masse

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 68.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst X, 1267.

<sup>3)</sup> Ebendasselbst X, 1271.

und leitet von Neuem Chlor über. Wenn nach dem Zerreiben bei erneuter Einwirkung von Chlor keine Salzsäure mehr auftritt, so kann die Operation als vollendet betrachtet werden.

Die zum Versuch verwandte Menge Paroxybenzaldehyd nahm um 28.11 pCt. an Gewicht zu, die Bildung von Monochlorparoxybenzaldehyd verlangt eine Gewichtszunahme von 28.27 pCt.

Eine Chlorbestimmung nach der von Klobukowaky <sup>1)</sup> modifizirten Kopp'schen Methode lieferte folgende Werthe:

0.1428 Gr. Substanz gaben 0.1315 Gr. Chlorsilber, entsprechend 22.78 pCt. Chlor. Die Theorie verlangt 22.75 pCt. Chlor.

Chlorparoxybenzaldehyd krystallisirt in langen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 148—149° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Nitrobenzol, schwer löslich in kaltem Wasser, verdünntem Alkohol und Schwefelkohlenstoff; durch Eisenchlorid wird die wässrige Lösung des Chlorparoxybenzaldehyds violett gefärbt.

Mit Alkalien giebt Chlorparoxybenzaldehyd in langen Nadeln krystallisirende Salze, die in Wasser leicht löslich sind; auch die Verbindung mit Natriumhydrosulfit ist leicht löslich.

Gegen Ammoniak zeigt Chlorparoxybenzaldehyd ein ganz anderes Verhalten wie Paroxybenzaldehyd <sup>2)</sup>, welcher 1 Mol. Ammoniak absorbirt. Ueber eine abgewogene Menge des Chlorparoxybenzaldehyds wurde trockenes Ammoniakgas geleitet; ich erhielt dabei die folgenden Zahlen:

1) 0.1434 Gr. Substanz absorbirten 0.0807 Gr. oder 21.41 pCt. Ammoniak.

2) 0.1485 Gr. Substanz absorbirten 0.0319 Gr. oder 22.23 pCt. Ammoniak.

Diese Zahlen entsprechen einer Verbindung von 2 Mol. Ammoniak mit 1 Mol. Chlorparoxybenzaldehyd, die 21.72 pCt. verlangt. In diesem Falle muss man anser der Bildung des Phenolammoniaksalzes auch die Bindung von 1 Mol. Ammoniak durch die Aldehydgruppe nach Analogie der Aldehyde der fetten Reihe annehmen. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich und wird von Säuren und Alkalien in Ammoniak und Chlorparoxybenzaldehyd zerlegt. Aus absolutem Alkohol lässt sie sich leicht in schönen Nadeln erhalten, doch ist es möglich, dass hierbei eine ähnliche Umsetzung stattfindet, wie bei dem aus Salicylaldehyd und Ammoniak erhaltenen Körper <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 290.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst X, 1270.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXV, 244. Diese Berichte X, 1271.

Bromparoxybenzaldehyd  $C_7H_5BrO_2 = C_6H_5Br(OH)COH$ .

Um diese Verbindung zu erhalten, bringt man eine Auflösung von Paroxybenzaldehyd in stark verdünntem Alkohol in ein tiefes Becherglas und lässt Bromdämpfe einfließen. Es scheidet sich die ganze Menge des angewendeten Paroxybenzaldehyds als Bromparoxybenzaldehyd in weissen Krystallen ab. Bringt man diese in siedendes Wasser und setzt so lange Alkohol hinzu, bis Alles gelöst ist, so krystallisirt beim Erkalten Bromparoxybenzaldehyd in langen, stark lichtbrechenden Nadeln aus. Eine Brombestimmung lieferte folgende Zahlen: 0.2025 Gr. Substanz gaben 0.1892 Gr. Bromsilber, entsprechend 39.75 pCt. Brom. Die Theorie verlangt 39.80 pCt.

Bromparoxybenzaldehyd schmilzt bei  $179-80^\circ$ , löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform wie Nitrobenzol, ist in Wasser fast unlöslich und geht mit Natriumhydrosulfit eine leicht lösliche Verbindung ein. Mit Alkalien giebt Bromparoxybenzaldehyd gut krystallisirende Salze; das Natriumsalz krystallisirt in rhombischen Prismen. Eine wässrige Auflösung der Verbindung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Bromparoxybenzaldehyd unterscheidet sich dadurch von Paroxybenzaldehyd und Chlorparoxybenzaldehyd, welche Körper mit dem genannten Reagens violette Reactionen geben.

Jodparoxybenzaldehyd  $C_7H_5JO_2 = C_6H_5J(OH)COH$ .

Wenn man 1 Theil Paroxybenzaldehyd zusammen mit 2 Theilen Jod in 20 Theilen Alkohol auflöst, 60 Theile Wasser hinzufügt und das Gemisch in einem mit Rückflusskühler versehenem Kolben 3 bis 4 Stunden im Sieden erhält, so scheidet sich beim Erkalten Jodparoxybenzaldehyd in von Jod gelbgefärbten, rhombischen Blättchen aus. Wenn man von diesen abfiltrirt und das Filtrat auf etwa die Hälfte seines Volums eindampft, so erhält man beim Abkühlen eine weitere Krystallisation von Jodparoxybenzaldehyd; in den Mutterlaugen von diesen Krystallen ist der unveränderte Paroxybenzaldehyd, Jodparoxybenzaldehyd dagegen fast garnicht mehr enthalten.

Die Ausbeute an Jodparoxybenzaldehyd beträgt im Ganzen ca. 15 pCt. von der theoretisch berechneten. Beim Umkrystallisiren aus Chloroform scheidet sich Jodparoxybenzaldehyd in weissen Krystallen aus, die bei  $198-199^\circ$  schmelzen, in Alkohol, Aether und Nitrobenzol leicht, in Wasser und Benzol schwer löslich sind und mit Natriumhydrosulfit eine leicht lösliche Verbindung geben. Bei der Jodbestimmung wurden die folgenden Zahlen erhalten: 0.2080 Gr. Substanz ergaben 0.1977 Gr. Jodsilber, entsprechend 51.37 pCt. Jod. Die Theorie verlangt 51.21 pCt.

Mit Alkalien bildet Jodparoxybenzaldehyd in Nadeln krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Salze.

Protocatechusäure  $C_7H_6O_4 = C_6H_3(OH)_2COOH$ .

Wenn man 1 Theil Jodparoxybenzaldehyd mit 2 Theilen Wasser anrührt, 10 Theile Kaliumhydrat hinzusetzt und das Ganze auf 160 bis 170° erhitzt, so beginnt die Masse unter Wasserstoffentwicklung aufzuschäumen. Man digerirt bei der angegebenen Temperatur, so lange das Aufschäumen andauert, löst darauf das Reactionsproduct in Wasser, neutralisirt mit Salzsäure und schüttelt mit wenig Aether aus; es werden dadurch gefärbte Zersetzungsproducte u. s. f. entfernt. Schüttelt man nach dem Hinzusetzen von noch etwas Salzsäure die Flüssigkeit nun von Neuem mit Aether aus, so wird derselben Protocatechusäure entzogen.

Zur vollständigen Reinigung derselben verwandelt man sie in das Bleisalz<sup>1)</sup>, welches aus Essigsäure umkrystallisirt wird. Die aus dem Bleisalz durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure schmolz bei 198° und zeigte alle Reactionen der Protocatechusäure. Mit einem Theile des Bleisalzes wurde eine Bleibestimmung gemacht, bei welcher die nachstehenden Zahlen erhalten wurden: 0.3224 Gr. Substanz gaben 0.1408 Gr. Schwefelblei, entsprechend 37.81 pCt. Blei.

Berechnet für $(C_7H_5O_4)_2Pb + 2H_2O$ .	Gefunden.
37.70	37.81.

562. S. Gabriel und A. Michael: Ueber die Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf Säureanhydride.

III. Mittheilung.

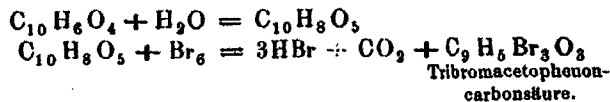
(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCL.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Gabriel.)

I. Derivate der Phtalylessigsäure.

6) Einwirkung von trockenem Brom.

Aus unserer letzten Mittheilung<sup>2)</sup> geht hervor, dass bei der Einwirkung von feuchtem Brom auf Phtalylessigsäure die Reaction unter Zuhilfenahme der Elemente des Wassers nach folgenden Gleichungen verläuft, indem Wasser bei Gegenwart von Brom wie Alkali wirkt, und dadurch in der ersten Phase Bildung von Benzoylessig-carbonsäure stattfindet:



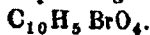
Es war die Frage, in welcher Weise Brom unter Ausschluss des Wassers wirken werde. Zu dem Ende wurden 2 Gr. Phtalylessigsäure

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. 180, 349.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 1555.

(1 Mol.) mit 1.75 Gr. trockenem Brom (1 Mol.) und ca. 10 Gr. entwässerten Chloroforms im zugeschmolzenen Rohr etwa 2 Stunden auf 100° erhitzt; beim Oeffnen entwich unter starkem Druck Bromwasserstoffsäure; der Röhreninhalt bestand aus einem Krystallbrei, der von der schwach braunen Mutterlauge abfiltrirt und mit Chloroform ausgewaschen wurde. In stark verdünntem, heissem Alkohol gelöst, schießt das Reactionsproduct in langen, flachen, glänzenden Nadeln an, die den Schmelzpunkt 232—235° (uncorr.) zeigen.

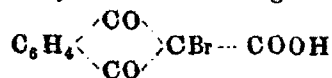
Aus der Analyse des Körpers ergab sich die Zusammensetzung:



	Berechnet.	Gefunden.
C	44.61	44.58
H	1.86	1.95
Br	29.75	29.74,

er ist also als

Phtalylmonobromessigsäure



aufzufassen.

Die Säure zersetzt sich bei Behandlung mit Alkalien unter Abgabe von Bromwasserstoffsäure; das Gleiche tritt ein, wenn man die Säure mit Wasser auf 180—200° erhitzt, wobei gleichzeitig Kohlensäure abgespalten wird, und neben einer kleinen Menge unlöslichen Harzes ein sehr wasserlösliches, wenig krystallinisches Product auftritt.

#### 7) Reductionsproducte von Derivaten der Phtalylessigsäure.

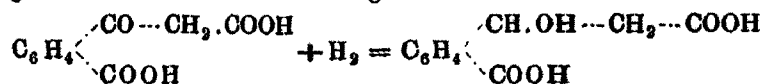
Wir haben vor einigen Monaten<sup>1)</sup> angegeben, dass durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoylessigcarbonsäure (durch Auflösen von Phtalylessigsäure in überschüssiger Alkalilauge entstehend) zwei Isomere gebildet werden, welche sich von der angewandten Benzoylessigcarbonsäure durch einen Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff unterscheiden, denen also die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$  zukommt; von einander unterscheiden sich die beiden isomeren Körper dadurch, dass einer eine zweibasische, der andere eine einbasische Säure ist. Fortgesetzte Beobachtungen haben uns aber gezeigt, dass bei der Reduction direct nur der einbasische Körper vom Schmpkt. 150° gebildet wird, und dass der zweibasische erst beim Eindampfen der alkoholischen Lauge (zur Vertreibung des Alkohols) durch Einwirkung der Hitze entsteht; lässt man den Alkohol beim Reductionsgemisch ganz fort, was ohne Nachtheil geschehen kann, so erhält man bei directem Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit nach der Reduction eine Krystall-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1558.

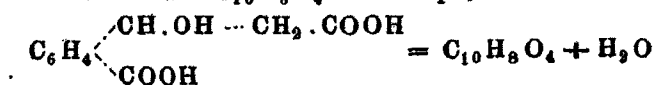
fällung, die bei 100° getrocknet allein aus dem einbasischen Körper  $C_{10}H_8O_4$  vom Schmpkt. 150° besteht. Weniger bequem lässt sich derselbe Körper durch Reduction einer alkoholischen Lösung der Benzoylessigcarbonsäure mit Zink und Salzsäure darstellen.

Das Folgende soll dazu dienen, neben der Bildungsweise der beiden isomeren Reductionsproducte auch ihre Constitution, welche wir letzthin nur vermuthungsweise geben konnten, etwas genauer festzustellen.

Wir haben angenommen, dass bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Benzoylessigcarbonsäure zunächst Benzhydrylessigcarbonsäure gebildet werde nach der Gleichung:

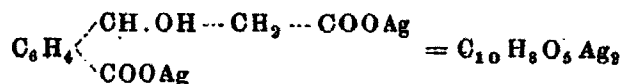


In der That besitzen die beim Ansäuern der reducirten, alkalischen Flüssigkeit gefällten Krystalle an der Luft getrocknet die einer solchen Formel entsprechende, procentische Zusammensetzung; sie zerfallen nämlich im Vacuum oder über Schwefelsäure oder bei 100° in die einbasische Säure  $C_{10}H_8O_4$  vom Schmpkt. 150° und in Wasser;



	Berechnet.	Gefunden.
$H_2O$	8.57	8.84 8.60.

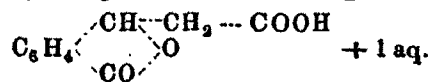
Aber es ist unwahrscheinlich, dass eine Verbindung von der Constitution der Benzhydrylessigcarbonsäure vorliegt; letztere müsste in Ammoniak gelöst und mit Silbernitrat gefällt ein zweibasisches Silbersalz



geben, während man in Wirklichkeit dasselbe einbasische Silbersalz  $C_{10}H_7AgO_4$  erhält, welches aus der bei 150° schmelzenden, einbasischen Säure  $C_{10}H_8O_4$  entsteht. Die vermeintliche Benzhydrylessigcarbonsäure enthält also die Elemente des Wassers ausserhalb des Moleküls; sie ist eine krystallwasserhaltige Verbindung der Formel

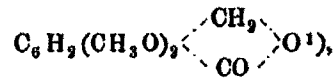


Die Vermuthung liegt nahe, dass hier ein inneres Anhydrid der Benzhydrylessigcarbonsäure vorliege:

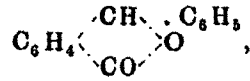


Eine ähnliche Bindung zeigt sich zwischen zwei nach Alder

Wright muthmasslich in der Orthostellung befindlichen Seitenketten im Mekonin:



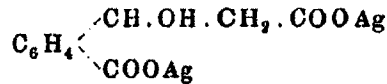
und für Zincke's und Rotering's<sup>2)</sup> inneres Anhydrid der  $\beta$ -Benzhydrylbenzoësäure<sup>3)</sup>



welches unter denselben Bedingungen wie unser Körper entsteht, wird von den Entdeckern die Orthostellung vindicirt.

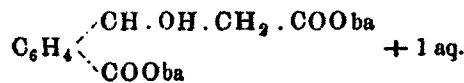
Da unser Körper als Derivat der Phtalsäure die Seitenketten in der Orthostellung enthält, so bietet die Annahme einer inneren Condensation nichts befremdliches.

Kann man demnach zwar nicht freie Benzhydrylessigcarbonsäure erhalten, so gelingt doch Salze derselben darzustellen. Löst man nämlich das innere Anhydrid (das wasserhaltige oder wasserfreie) in einer starken Base wie Bariumhydrat, und entfernt den Ueberschuss der Basis durch Kohlensäure, so erhält man eine Lösung von benzhydrylessigcarbonsaurem Barium, welche mit Silbernitrat das gewünschte Silbersalz als ziemlich wasserlöslichen, weissen, amorphen Niederschlag ergibt, der im Vacuum und dann bei 70° getrocknet, folgenden Silbergehalt zeigt:



	Berechnet.	I.	II.	III.
Ag	50.94	50.47	51.11	50.82.

Aus seiner wässerigen Lösung wird das Bariumsalz mit dem mehrfachen Volumen Alkohols als ein weisser, dem Zinkoxyd ähnlicher Niederschlag gefällt, der über Schwefelsäure und bei ca. 70° getrocknet der Formel entspricht



	Berechnet.	Gefunden.
Ba	37.74	37.76 —
2H <sub>2</sub> O	9.92	9.86 10.20

Bei 100° getrocknet verliert das Bariumsalz ungefähr ein halb

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 70.

<sup>2)</sup> Ibid. IX, 631.

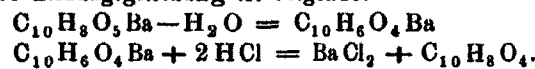
<sup>3)</sup> Auf Seite 1559, Zeile 13 v. o. muss es also heissen: statt „welche alsbald“ etc. „von denen die  $\beta$ -Benzhydrylbenzoësäure alsbald in Wasser und ein lactidartiges Anhydrid zerfällt“.

Molecul Wasser, so dass der Rückstand die folgende Zusammensetzung zeigt:

$$C_{10}H_8O_5Ba + \frac{1}{2} aq.$$

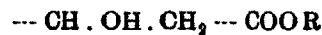
	Verlangt.	Gefunden.			
Ba	38.70	38.32	38.31	38.21	38.42
$\frac{1}{2} H_2O$	7.63	6.81	6.67.		

Zur Wasserbestimmung in den beiden vorhergehenden Salzen wurde trockene, kohlensäurefreie Luft über die auf 220—240° erhitzten Salze geleitet, und das ausgetriebene Wasser in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen. Bei der angegebenen Temperatur geht, wie man sieht, ausser dem Krystallwasser ein weiteres Molekül Wasser aus dem Molekül des Salzes selbst weg, und damit ist die Natur der im Bariumsalz enthaltenen Säure selbstverständlich geändert; denn während das zuvor beschriebene Silbersalz und die beiden Bariumsalze auf Säurezusatz das innere Anhydrid der Benzhydrylicarbonsäure wieder abscheiden, sich also als Salze derselben zeigen, giebt die Lösung der auf 200° erhitzten Bariumsalze auf Zusatz einer Mineralsäure die pulverig krystallinische Fällung der schwer wasserlöslichen, mit dem wasserfreien Anhydrid  $C_{10}H_8O_4$  isomeren, zweibasischen Säure; ihre Bildungsgleichung ist folgende:



Diese Säure schmilzt bei 173—175°, nimmt einmal geschmolzen den Schmelzpunkt 150—151° an und geht damit in das isomere innere Anhydrid zurück, wie in der vorigen Arbeit angegeben ist.

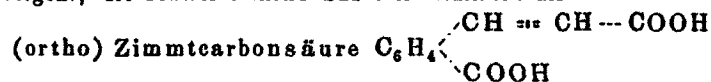
Wie durch Erhitzen ihres Bariumsalzes findet die Umwandlung der Benzhydrylicarbonsäure in die schwer lösliche Säure auch statt, wenn man das innere Anhydrid der ersteren mit Alkalilauge eindampft: dabei bildet sich zunächst das Alkalisalz der Benzhydrylicarbonsäure: die Hitze und das Alkali wirken wasserentziehend, die Elemente des Wassers treten aus, aber dabei kann nicht wie bei der Bildung des inneren Anhydrides unter Veränderung der Basicität eine der Carboxylgruppen in Mitleidenschaft gezogen werden, denn diese sind, da ihr Wasserstoff durch Barium oder Alkalimetall ersetzt ist, gewissermassen geschützt; das Molekül Wasser tritt vielmehr aus der Seitenkette



aus, welche dabei in



übergeht; die schwer lösliche Säure ist demnach als



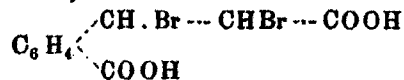
aufzufassen.



Die procentische Zusammensetzung der Zimmtcarbonsäure ist durch Analyse der freien Säure und des Silbersalzes in unserer vorigen Arbeit festgestellt; es erübrigt zu zeigen, dass die Säure auch in ihrem Verhalten als Derivat der Zimmtsäure erscheint.

Gerade wie Zimmtsäure unter Auflösung der doppelten Kohlenstoffbindung in der Seitenkette 2 Atome Brom addirt, nimmt auch unser Körper 2 Atome Brom auf, wenn man ihn in Aether suspendirt, mit überschüssigem Brom versetzt und durch gelindes Erwärmen löst; nachdem der grösste Theil des Aethers freiwillig verdunstet ist, findet sich am Boden eine farblose Krystallmasse, die man abpresst und in wenig kochenden Alkohols löst; diese heisse Lösung mit dem ca. achtfachen Volumen heissen Wassers versetzt, scheidet beim Erkalten lange, flache, mit schiefer Endfläche versehene Nadeln ab, die zu Gruppen vereint sind und bei 212—213° (uncorr.) unter Bräunung und Gasentwicklung schmelzen. Sie sind als

(ortho)Zimmtcarbonsäuredibromür

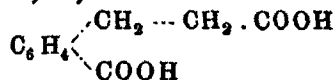


aufzufassen, wie folgende Analysen bestätigen:

	Berechnet.	Gefunden.	
C <sub>10</sub>	34.09	34.40	34.11 —
H <sub>8</sub>	2.27	2.67	2.40 —
Br <sub>2</sub>	45.45	—	— 45.11.

Auch nascirender Wasserstoff wird von der Zimmtcarbonsäure mit Leichtigkeit aufgenommen, wenn man ihre alkalische Lösung mit Natriumamalgam einige Stunden in Berührung lässt; versetzt man die reducirte, alkalische Flüssigkeit heiss mit überschüssiger Salzsäure, so krystallisirt beim Erkalten in zolllangen, glasglänzenden Nadeln, die dem Phtalsäureanhydrid ähneln und bei 165—166° (uncorr.) schmelzen, ein Körper, der als

(ortho) Hydrozimmtcarbonsäure



anzusehen ist:

	Berechnet.	Gefunden.
C	61.86	61.56
H	5.16	5.31

Ein Silbersalz, welches durch Lösen der Säure in Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat als flockiger, aus heissen Lösungen in mikroskopischen Nadeln krystallisirender, in Wasser schwer löslicher Niederschlag zu erhalten ist, ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	52.94	52.62

Das mit der Zimmtcarbonsäure isomere innere Anhydrid wird unter denselben Verhältnissen weder von Brom noch von Wasserstoff angegriffen.

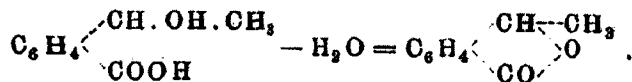
Die leichte Bildung eines inneren Anhydrids, welche wir bei der Benzhydrylessigcarbonsäure im Vorigen bemerkt haben, musste sich, als auf der Orthostellung der Seitenketten beruhend, auch an anderen, ähnlichen Derivaten der Phthalylessigsäure, beobachten lassen. Acetophenoncarbonsäure, deren Darstellung von uns (S. 1554) gegeben ist, schien uns wegen ihrer einfachen Constitution zur Anstellung ähnlicher Versuche besonders vortheilhaft.

Lässt man eine alkalische Lösung der Acetophenoncarbonsäure mit soviel 1½ procentigen Natriumamalgama, dass ein der angewandten Säure gleich grosses Gewicht Natrium vorhanden ist, 2 Stunden in Berührung<sup>1)</sup>, so erhält man aus der alsdann mit Salzsäure versetzten Lauge ein Oel, welches sich mit Wasserdampf übertreiben lässt. Das Oel wird mit Aether aus dem Destillat ausgeschüttelt und bleibt nach dem Verdunsten des Aethers von dicklicher Consistenz zurück; es löst sich wenig aber merklich besonders in heissem Wasser, erstarrt unter 0° und schmilzt in der Handwärme, ist leicht in Alkohol und Aether, schwer in leicht siedendem Petroleumäther löslich; mit letzterem wurden die Krystalle kalt abgewaschen und aus einem Gemisch von Aether und Petroleumäther umkrystallisirt, schliesslich zur Verreibung etwaiger Reste des Lösungsmittels kurze Zeit auf 100° erhitzt.

Folgende Zahlen wurden mit Körpern verschiedener Darstellungen erhalten.

	I.	II.	III.	Berechnet.
C	71.58	71.53	71.24	72.97
H	5.44	5.51	5.40	5.41

Die berechneten Werthe beziehen sich auf die Formel



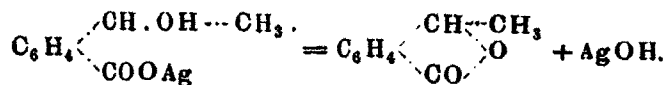
Das Oel wird weder von Ammoniak noch von kalter Alkalilauge gelöst, wodurch sich seine nicht saure Natur zeigt. In heisser Alkali- oder Barytlösung löst es sich; entfernt man den überschüssigen Baryt, so erhält man eine Lösung des Bariumsalzes, welche aber weder von Alkohol noch von Kalk- oder Bleisalzen gefällt wird. Versetzt man sie lauwarm mit Silberlösung, so erstarrt sie bald zu atlastglänzenden, feinnadligen, in Wasser ziemlich löslichen Krystallen, die

<sup>1)</sup> Man kann auch eine alkoholische Lösung der Acetophenoncarbonsäure mit Zink und Salzsäure reduciren.

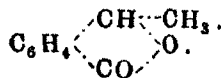
über Schwefelsäure und bei 60° getrocknet folgende Zusammensetzung zeigten:

			Berechnet.
C	37.93	37.89	39.56
H	3.38	3.44	3.30
Ag	39.39	39.40	39.56

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf die Formel



Das Silbersalz scheint demnach aus dem Reductionsproduct durch Aufnahme von Silberhydroxyd AgOH gebildet, wenigstens zerfällt es in Wasser gelöst und gekocht in das Oel und Silberhydroxyd. Aber auch die Analysen des Salzes zeigen ein Minus von ca. 1.5 pCt. Kohlenstoff, welches wir trotz sorgfältiger Zubereitung nicht zu bannen wussten. Das Gewichtsverhältniss von Ag zu C soll wie 1:1 sein, unsere Analysen gaben 38:40; man könnte also vielleicht ein complicirteres Verhältniss durch Condensation eingetreten wännen; dem gegenüber gab uns die Dampfdichte des Oels den fast theoretischen Werth für die Formel

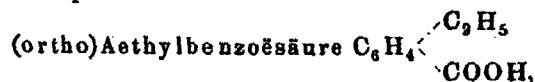


	Berechnet.	Gefunden.
Dichte	74	74.05.

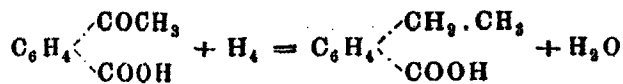
Auch die Einwirkung eines stärkeren Reductionsmittels auf Acetophenoncarbonsäure wurde versucht, wobei es gelang, den gesammten Sauerstoff der CO-Gruppe zu eliminiren.

0.5 Gr. Ketonsäure wurde mit 0.5 Gr. rothen Phosphors und 5 Gr. Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) 4 Stunden auf 180° erhitzt; der Röhreninhalt bestand aus einer klaren Flüssigkeit mit Krystallen; kein Druck beim Oeffnen, aber starker, hyacinthartiger Geruch, der von einer kleinen Menge eines in Alkali unlöslichen Oels herrührt. Die abgewaschene Krystallmasse in wenig heissen Alkohols gelöst und mit Wasser versetzt, lässt feine Oeltröpfchen fallen, welche alsbald zu breiten, der Benzoësäure ähnlichen Platten und Schüppchen erstarren, deren Schmelzpunkt bei 62° liegt.

Derselbe Körper wird auch aus der Phtalylessigsäure unter denselben Bedingungen gewonnen mit dem Unterschiede, dass die Röhren starken Druck, von Kohlensäure herrührend zeigen. Die Analyse ergab den Körper als



und seine Bildungsgleichung ist:



	Berechnet.	Gefunden.
C	72.00	72.05
H	6.66	6.97.

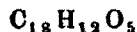
Das Silbersalz der Orthoäthylbenzoësäure krystallisirt aus warmen Lösungen in langen, feinen Nadeln:

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	42.02	41.52.

## II. Derivate des Aethindiphtalyls.

### 3) Verhalten der (ortho)Aethylenbenzoylcarbonsäure<sup>1)</sup> gegen Hitze.

Man erhitzt die Säure etwas über ihren Schmelzpunkt, wobei sie eine dunkelgelbe Farbe annimmt, Wasser abgibt und meist schon während des Erhitzens nach einigen Stunden erstarrt. Die kalte Schmelze wird zuerst mit wenig Alkohol extrahirt, um noch unzersetzte Säure zu entfernen, und der Rückstand mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die Analysen führten zur Formel



	Berechnet.	Gefunden.	
C	70.13	70.34	69.90
H	3.89	4.14	4.21

Die Verbindung stellt lange, farblose Nadeln dar, die bei 228 bis 230° schmelzen und von Wasser oder kaltem Alkohol nicht, ziemlich leicht von heissem Alkohol gelöst werden. Sie sind sublimirbar.

Die Verbindung ist aus der Säure durch Verlust von einem Molekül Wasser entstanden; Aufschluss darüber, in welcher Weise das Wasser ausgetreten, giebt das Verhalten der Substanz gegen alkalische Flüssigkeiten; sie wird von Ammoniak selbst nicht beim Erhitzen, noch von Alkalilauge in der Kälte gelöst, beim Erhitzen indessen geht sie nach und nach in Lösung, aus welcher durch Säurezusatz die Orthoäthylenbenzoylcarbonsäure ausfällt. Dieses Verhalten characterisirt die Verbindung als Anhydrid.

Man hat besonders in der letzten Zeit bei einer Reihe bisubstituirt aromatischer Substanzen die merkwürdige Eigenschaft, innere Condensationen zu erleiden, beobachtet: diese Substanzen haben mit einer Ausnahme (Chinon) das Gemeinschaftliche, dass die beiden Seitengruppen die Orthostellung gegen einander einnehmen. Man kann nun mit Recht die Frage aufwerfen, ob sich zwei in verschiedenen, au

<sup>1)</sup> Wir haben die Säure früher Orthoäthylphenylenketoncarbonsäure genannt; obige Bezeichnung wird der Kürze wegen vorgezogen.

einander gebundenen Benzolresten befindliche Gruppen, die gegen die Bindungsstellen auch die Orthostellung einnehmen, innere Condensation erleiden können. Eine derartige Diorthoverbindung ist die Aethylenbenzoylcarbonsäure, und die leichte Bildung ihres Anhydrids beim Erhitzen spricht zu Gunsten der Condensationsfähigkeit solcher Verbindungen; ferner gehört wohl die Bildung des Diphenylketons aus der Diphensäure im Gegensatz zu der Bildung von Diphenyl aus der Paradiphenyldicarbonsäure hierher; auch die merkwürdigen, von Aguiar entdeckten, condensirten Derivate des  $\beta$ -Diamidonaphtalins dürften in diese Rubrik einzureihen sein, da nach A. Atterberg<sup>1)</sup> dieser Basis wahrscheinlich die Diorthostellung zukommt.

4) Verhalten der (ortho)Aethylenbenzoylcarbonsäure gegen Jodwasserstoffsäure.

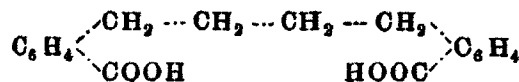
Es wird ein Gemenge von 1 Th. der Säure, 4 Th. Jodwasserstoffsäure (60 pCt.) und 4 Th. amorphen Phosphors im zugeschmolzenen Rohr 4 bis 5 Stunden auf 160° erhitzt. Zur Reinigung wird der krystallinische Inhalt des Rohres zuerst mit Wasser ausgekocht, in Weingeist gelöst, filtrirt, und die Lösung eingeengt; die beim Erkalten sich abscheidende Verbindung ist rein. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> .	Gefunden.
C	72.48	72.24
H	6.04	6.56.

Die Verbindung erhält man in Gestalt kleiner, warzenförmiger Krystallgruppen, deren einzelne Individuen undeutlich ausgebildet sind, und welche bei 196—198° unter vorheriger Erweichung schmelzen. Die Formel



löst sich in



auf; man kann sie als

(ortho) Aethylenbenzylcarbonsäure

bezeichnen. Sie ist nicht in Wasser, ein wenig in kaltem, sehr leicht in heissem Weingeist löslich.

Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Kupfersulfat einen bläulichweissen, mit Bleinitrat einen weissen, krystallinischen Niederschlag der entsprechenden Salze. Das Silbersalz erhält man als einen weissen, in kaltem Wasser unlöslichen Niederschlag, der sehr lichtempfindlich ist; er ergab 41.92 pCt. Ag, ber. 42.14 pCt. Ag.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 550.

## 5) Verhalten der (ortho)Aethylenbenzoylcarbonsäure gegen Brom.

Zu der in viel Aether suspendirten Substanz wird ein Ueberschuss von Brom hinzugefügt; im Laufe von einigen Tagen ist vollständige Auflösung eingetreten. Nach Entfernung des Aethers und überschüssigen Broms durch Erhitzen auf dem Wasserbade erhält man eine harzige Masse, woraus durch wiederholtes Umkrystallisiren mit Alkohol eine schön krystallisirte Verbindung gewonnen wird. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel



übereinstimmen:

	Berechnet.	Gefunden.
C	44.62	44.87
H	2.47	2.75
Br	33.05	32.75.

Die Verbindung ist also eine

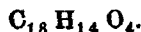
## Dibromäthylenbenzoylcarbonsäure;

ob die beiden Bromatome symmetrisch oder unsymmetrisch sich vertheilt haben, muss unentschieden bleiben. Der Körper stellt lange, weisse Prismen mit Endpyramiden dar und schmilzt unter Zersetzung bei 270—272°, fängt indessen schon bei 260° an zu erweichen. Von heissem Wasser wird er nicht gelöst, dagegen von heissem Alkohol.

## 6) Verhalten der (ortho)Aethylenbenzoylcarbonsäure gegen Natriumamalgam.

Man unterwirft die Lösung von 1 Th. der Säure in verdünnter überschüssiger Kalilauge bei Zimmertemperatur der 3 bis 4stündigen Einwirkung von 100 Th. 2procentigen Natriumamalgams. Die von dem Queck Silber abgegossene Flüssigkeit giebt mit Salzsäure angesäuert eine weisse, krystallinische Fällung, welche mit Ammoniak zuerst extrahirt und mit Wasser abgewaschen sehr leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten wird.

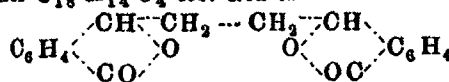
Die Analyse führte zu der Formel



	Berechnet.	Gefunden.
C	73.47	73.28
H	4.76	5.13.

Der Körper bildet schöne, lange, seidenglänzende Nadeln, die bei 208—210° schmelzen. Sie sind nicht in heissem Wasser, nur schwer selbst in heissem Alkohol löslich. Sie lassen sich mit wässrigem Ammoniak kochen, ohne dabei in Lösung zu gehen, Kalilauge dagegen löst sie beim längeren Kochen auf, Säuren fällen aus diesen Lösungen die ursprüngliche Substanz wieder aus.

Die Formel  $C_{18} H_{14} O_4$  löst sich in



auf, der Körper ist demnach das lactidartige Anhydrid der (ortho) Aethylenbenzhydrilcarbonsäure.

Versuche, aus dieser Verbindung analog, wie wir durch Erhitzen der alkalischen Lösung der Benzhydrillessigcarbonsäure die Zimmtcarbonsäure erhalten haben, eine zweibasische Säure zu gewinnen, sind erfolglos geblieben. Wir erhielten allerdings durch längeres Erhitzen der alkalischen Lösung auf 200° eine in Ammoniak lösliche Substanz, doch die beträchtlichen Mengen amorpher Nebenproducte haben die Abscheidung einer reinen Verbindung verhindert.

**563. Ferd. Tiemann u. Leo Lewy: Ueber Resorcendialdehyd, Resoroylaldehyd und einige Abkömmlinge dieser Verbindungen.**

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

(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. November von Hrn. Tiemann.)

Der eine von uns hat in Gemeinschaft mit Hrn. Reimer und einigen andern Freunden wiederholt über Aldehyde berichtet, welche mittelst der Chloroformreaction aus phenolartigen Verbindungen erhalten wurden. Seit einiger Zeit sind auch die dihydroxylierten Benzole in den Kreis dieser Untersuchungen gezogen.

Wir speciell haben die Einwirkung von Chloroform auf alkalische Lösungen von Resorcin etwas eingehender studirt und versucht, Beziehungen der dabei gebildeten Aldehyde zu bereits bekannten, eventuell in der Natur vorkommenden Körpern aufzufinden.

Unter dem Einflusse starker Alkalilösungen condensiren sich die dihydroxylierten Benzole mit den daraus durch die Chloroformreaction gebildeten Aldehyden im Allgemeinen weit leichter zu Farbstoffen als die einfacher zusammengesetzten Phenole mit ihren Aldehydabkömmlingen; will man aus dihydroxylierten Benzolen irgend wie namhafte Ausbeuten bei der Chloroformreaction erhalten, so empfiehlt es sich daher, mit verdünnteren Lösungen als den gewöhnlich benutzten zu arbeiten, gleichwohl aber einen sehr erheblichen Ueberschuss von Alkali und Chloroform anzuwenden.

Das Steigen der Ausbeuten bei Vermehrung der zuletzt genannten beiden Reagentien erklärt sich nach unserer Ansicht dadurch, dass nicht die gesammte Menge, sondern nur ein Theil der daraus gebildeten Ameisensäure im Entstehungszustande mit den vorhandenen Aldehyden in Reaction tritt. Dies wird aber um so mehr der Fall sein, jemehr Ameisensäure erzeugt wird.

Bei der Darstellung von Aldehyden aus Resorcin haben wir das Innehalten der folgenden Bedingungen zweckmässig gefunden:

## Resorcendialdehyd.



Eine Auflösung von 5 Gr. Resorcin und 80 Gr. Natriumhydrat in 500—600 Cc. Wasser wird nach und nach mit 80 Gr. Chloroform versetzt. Schon in der Kälte findet Einwirkung statt, welche sich durch Rothfärbung der Flüssigkeit zu erkennen giebt. Man erhitzt am Rückflusskühler anfangs gelinde, später bis zum Siedepunkt des Chloroforms (62°) und setzt nach dem Hinzufügen allen Chloroforms, und nachdem die nahezu vollständige Zersetzung dieser Verbindung durch das Steigen der Temperatur der aus der Flüssigkeit entwickelten Dämpfe über 62° angezeigt wird, das Sieden noch 10 Minuten fort. Das mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte heisse Reactionsproduct wird darauf sofort der Destillation im Dampfstrom unterworfen; es geht dabei mit den Wasserdämpfen eine Substanz über, welche sich als weisse voluminöse, aus sehr feinen Krystallen bestehende Masse aus dem Destillat abscheidet.

Ein rasches Arbeiten ist nothwendig, da man von der soeben erwähnten Substanz dann immer nur Spuren erhält, wenn man die Reactionsflüssigkeit erkalten lässt und sie danach erst mit Wasserdämpfen behandelt. Es ist dabei gleichgültig, ob man vor oder nach dem Erkalten ansäuert.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und wird einer ätherischen Lösung beim Schütteln mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydrosulfit sofort entzogen, jedoch ohne mit diesem Salze eine schwer lösliche Doppelverbindung zu bilden. In kaltem Wasser ist die Substanz nahezu unlöslich, aus einer Lösung in viel heissem Wasser krystallisirt sie beim Erkalten in dünnen, schwach gelblich gefärbten, das Licht stark brechenden, oft mehrere Centimeter langen Nadeln, welche, völlig rein, constant bei 127° schmelzen, aber schon bei 110° anfangen, zu sublimiren. Die Krystalle des Körpers werden ganz weiss erhalten, wenn man dem Lösungsmittel einige Tropfen Salzsäure hinzufügt. Wässrige Lösungen der Verbindung werden durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt, auf Zusatz von Sodalösung verschwindet diese Reaction.

Die mit dem reinen Körper angestellten Elementaranalysen ergaben die folgenden Resultate:

	Theorie.		Versuch.	
C <sub>8</sub>	96	57.83 pCt.	57.84	58.13 pCt.
H <sub>6</sub>	6	3.61 -	4.14	4.00 -
O <sub>4</sub>	64	38.56 -	—	— -
	166	100.00		

Die Substanz ist nach ihrer Bildungsweise und ihrem Verhalten gegen Natriumhydrosulfit ein Aldehyd; die Analyse zeigt, dass sie aus dem Resorcin durch Austausch von zwei Wasserstoffatomen gegen

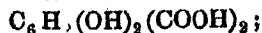


zwei Aldehydgruppen entstanden ist; wir haben sie deshalb Resorcendialdehyd genannt.

Der Resorcendialdehyd ist eine sehr beständige Verbindung. Er löst sich in Kali- und Natronlauge mit gelber Farbe auf und wird selbst durch Kochen mit diesen Reagentien nicht verändert. Salzsäure scheidet ihn aus der alkalischen Lösung unverändert ab. Auch in Ammoniak ist Resorcendialdehyd löslich; Bleiacetat bringt in der ammoniakalischen Lösung einen weissen, Kupfersulfat einen grünen Niederschlag hervor. Letzterer ist in vielem Ammoniak löslich. Endlich wird Resorcendialdehyd ebenfalls von concentrirter Schwefelsäure gelöst und aus dieser Lösung durch kaltes Wasser allem Anschein nach unverändert wieder abgeschieden. Wenn man eine concentrirte alkoholische Lösung des Resorcendialdehyds mit einigen Tropfen Anilin versetzt, so beginnt sofort eine Ausscheidung von gelben Krystallnadeln. Dieselben sind selbst in heissem Wasser nahezu unlöslich, löslich in Alkohol, schmelzen um  $199^{\circ}$  und besitzen stark tinctorielle Eigenschaften. Voraussichtlich gehört der Körper der Reihe von Condensationsproducten an, welche sich aus Aldehyden und aromatischer Basen unter Austritt von Wasser bilden.

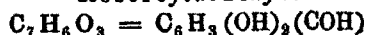
#### Resorcendicarbonsäure.

Im Allgemeinen sind die im Benzolkern hydroxylierten aromatischen Aldehyde nur äusserst schwierig durch directe Oxydation in wässriger Lösung, leicht dagegen durch Schmelzen mit Kaliumhydrat in die entsprechenden Säuren umzuwandeln; wir haben daher den letzteren Weg eingeschlagen, um aus dem Resorcendialdehyd eine Resorcendicarbonsäure zu erhalten. Der Lösung der Kalischmelze wird in diesem Falle nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Aether in der That eine starke Säure entzogen, welche Alkalicarbonate rasch unter Aufbrausen zersetzt. Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt aus dem zuerst genannten Lösungsmittel in feinen, weissen Nadeln, welche, im Capillarröhrchen erhitzt, sich bei  $170^{\circ}$  gelb färben und bei  $192^{\circ}$  unter Zersetzung in Kohlensäure und Resorcin schmelzen. Die beschriebene Verbindung ist allem Anschein nach die erwartete Resorcendicarbonsäure,



es hat uns bis jetzt an Material gefehlt, um ihre Zusammensetzung durch die Elementaranalyse controliren zu können.

#### Resorcylaldehyd.



In der Flüssigkeit, aus welcher der Resorcendialdehyd durch Destillation im Dampfstrom entfernt worden ist, befinden sich meist grössere Mengen eines rothen, amorphen, bereits vor der Destillation

durch die hinzugefügte Salzsäure ausgeschiedenen Farbstoffes. Man lässt die Lösung erkalten, filtrirt von dem Farbstoff ab und schüttelt das Filtrat mit Aether aus.

Die Aetherauszüge hinterlassen beim Verdunsten ein nach kurzer Zeit strahlig krystallinisch erstarrendes, rothgelb gefärbtes Oel, welches neben unzersetztem Resorcin einen zweiten Aldehyd enthält. Beide Verbindungen können auf die von dem einen von uns mehrfach beschriebene Weise, d. i. durch Schütteln ihrer aetherischen Lösung mit einer wässerigen Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium u. s. f. von einander getrennt werden.<sup>1)</sup> Da Resorcin in kaltem Benzol weit leichter löslich ist, als der damit gemengte Aldehyd, so genügt es gewöhnlich, das erstarrte Oel aus viel heissem Benzol umzukrystallisiren, um den Aldehyd im reinen Zustande zu gewinnen; Resorcin bleibt dabei in der Mutterlauge zurück.

Die auf die eine oder andere Weise isolirte Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig leicht löslich, schwer löslich aber, wie schon bemerkt, in kaltem Benzol. Sie krystallisirt aus Wasser in schwach gelb gefärbten Nadeln, welche bei 134—35° schmelzen; die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Die Substanz ist ungemein unbeständig, wird sowohl durch Alkalien als auch durch Säuren leicht verändert, und zerfällt schon bei längerem Liegen an feuchter Luft zu einem rothen, amorphen, in Aether unlöslichen Pulver. Alle wasserentziehenden Mittel, wie concentrirte Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid, Acetylchlorid verwandeln sie in einen rothen Farbstoff; sie wird gleichwohl durch ihr allgemeines chemisches Verhalten, namentlich gegen Natriumhydrosulfit, mit welchem sie eine leicht lösliche Doppelverbindung bildet, scharf als ein Aldehyd charakterisirt.

Die von dem reinen Körper gemachte Elementaranalyse führte zu folgenden Werthen:

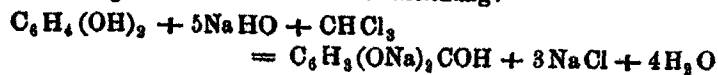
	Theorie.		Versuch.
C <sub>7</sub>	84	60.87 pCt.	60.67 pCt.
H <sub>6</sub>	6	4.35 -	4.64 -
O <sub>3</sub>	48	34.78 -	—
	138	100.00.	

Aus diesen Werthen erhellt, dass die Substanz durch Eintreten von nur einer Aldehydgruppe in das Molecul des Resorcins entstanden ist; wir haben sie deshalb als Resorcylaldehyd bezeichnet.

<sup>1)</sup> Da der obige Aldehyd sehr leicht verändert wird, empfiehlt es sich nicht, die schweflige Säure aus seiner mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Lösung in saurem, schwefligsaurem Natrium durch Wasserdämpfe anzutreiben. Man bedient sich zu diesem Zwecke besser eines Luftstromes, den man durch die erwärmte Flüssigkeit saugt.

Bei Innehaltung der angegebenen Bedingungen werden aus dem Resorcin etwa 23 pCt. Resorcylaldehyd und 4—5 pCt. Resorcendialdehyd gewonnen; ein Theil des Resorcins wird stets in den mehrfach erwähnten rothen Farbstoff umgewandelt.

Lässt man dagegen die verschiedenen Reagentien in concentrirter Lösung und in den durch die Gleichung:



geforderten Gewichtsverhältnissen auf einander einwirken, so erhält man neben sehr grossen Mengen des Farbstoffs nur 6—8 pCt. Resorcylaldehyd und wenig oder gar keinen Resorcendialdehyd.

Der mehrfach erwähnte rothe Farbstoff ist allem Anschein nach kein chemisches Individuum, sondern ein Gemenge verschiedener Verbindungen; dafür spricht wenigstens die verschiedene Löslichkeit in Wasser, welche wir bei in etwas verschiedener Weise behandelten Producten mehrfach beobachtet haben. Die rothen, harzigen Ausscheidungen lösen sich in Alkalien mit weinrother Farbe auf, Säuren fällen aus dieser Auflösung gelbrothe, zuweilen braunrothe Flocken. Dieselben sind in Eisessig, wie auch in Alkohol löslich und werden aus der zuletztgenannten Lösung sowohl durch Wasser, als auch durch Salzsäure, jedoch stets in amorphem Zustande wieder abgeschieden. Die weinrothen alkalischen Lösungen zeigten häufig eine moosgrüne Fluorescenz; die weinrothe Farbe derselben geht beim Erhitzen in eine blauviolette über. Durch Einleiten von schwefliger Säure wird die weinrothe, alkalische Lösung entfärbt, nimmt die ursprüngliche Farbe jedoch bei Zutritt von Luft wieder an. Durch Schmelzen mit Kaliumhydrat werden die gefärbten, harzigen Ausscheidungen sämmtlich in Resorcin zurückverwandelt. Der aus der alkoholischen Lösung durch Wasser oder concentrirte Salzsäure gefällte Farbstoff ist seinen Eigenschaften nach identisch mit dem zuletzt von Claus<sup>1)</sup> untersuchten, durch Erhitzen von Resorcin und Oxalsäure erhaltenen Condensationsproduct; dieses steht vielleicht zu Resorcylaldehyd und Resorcin in einem ähnlichen Verhältniss, wie Rosolsäure zu Salicylaldehyd und Phenol; die analogen Bildungsweisen beider Farbstoffe deuten darauf hin.

Das aus reinem Resorcylaldehyd durch wasserentziehende Mittel entstehende farbstoffartige Condensationsproduct steht dem beschriebenen in seinen Eigenschaften nahe.

Alle Versuche, Resorcylaldehyd zu Resorcylsäure (Resorcylcarbonsäure) zu oxydiren, sind bis jetzt gescheitert; auch Schmelzen mit Kaliumhydrat führt in diesem Falle nicht zum Ziele, Resorcylaldehyd wird dadurch in Resorcinkalium und kohlen-saures Kalium zerlegt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1805.

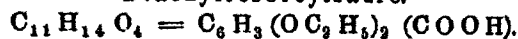
Wir haben daher einen Umweg einschlagen müssen, um die Oxydirbarkeit der im Resorcyaldehyd enthaltenen Aldehydgruppe (COH) nachzuweisen.

#### Diäthylresorcyaldehyd.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine Lösung von 1 Mol. Resorcyaldehyd und 2 Mol. Kaliumhydrat in absolutem Alkohol mit etwas mehr als 2 Mol. Jodäthyl einige Stunden am Rückflusskühler digerirt und danach stark mit Wasser verdünnt. Der noch alkalisch reagirenden Flüssigkeit entzog Aether den gebildeten Diäthylresorcyaldehyd. Derselbe scheidet sich bei dem Verdunsten des Aethers zunächst als gelbrothes Oel ab, welches jedoch rasch krystallinisch erstarrt. Diäthylresorcyaldehyd ist leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwierig löslich aber selbst in heissem Wasser. Aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet er atlasglänzende, bei 71–72° schmelzende Blättchen. Wir haben diese Verbindung nicht analysirt, weil ihre Natur durch die weiter unten beschriebene Umwandlung derselben in Diäthylresorcylsäure genügend klargestellt ist.

Aus der mit Aether ausgeschüttelten alkalischen Lösung scheidet sich beim Ansäuern neben harzigen Farbstoffen ein Oel ab, welches wahrscheinlich aus monoäthylirten Resorcyaldehyden besteht und von uns bis jetzt nicht näher untersucht ist.

#### Diäthylresorcylsäure.



Diäthylresorcyaldehyd geht bei Einwirkung oxydirender Agentien leicht in Diäthylresorcylsäure über. Wir haben das folgende Verfahren zweckmässig gefunden: 1 Theil Diäthylresorcyaldehyd wird, in warmem Wasser zu einer Emulsion vertheilt, mit einer Lösung von 2 Theilen Kaliumpermanganat in 200 Theilen Wasser versetzt. Man erwärmt, bis das ausgeschiedene Mangansuperoxydhydrat sich gut absetzt, filtrirt davon ab, dampft das Filtrat auf ein geringes Volum ein und säuert an. Es entsteht dadurch zunächst eine milchige Trübung; nach einiger Zeit aber klärt sich die Flüssigkeit und am Boden des Gefässes setzen sich nun kleine Krystallnadeln ab. Dieselben sind durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht im reinen Zustande zu gewinnen und schmelzen dann bei 99°, ohne Zersetzung zu erleiden.

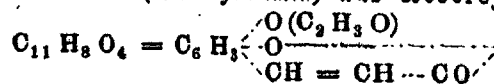
Bei der Elementaranalyse der reinen Verbindung wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Theorie.		Versuch.
C <sub>11</sub>	132	62.86	62.92
H <sub>14</sub>	14	6.66	7.44
C <sub>4</sub>	64	30.48	—
	210	100.00.	

Der Wasserstoff ist etwas hoch gefunden, gleichwohl lassen die angeführten Zahlen keinen Zweifel darüber, dass die analysirte Verbindung die gesuchte Diäthylresorcyssäure ist.

Die Diäthylresorcyssäure zersetzt Alkalicarbonate unter Entwicklung von Kohlensäure, ihre wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction mehr. Diäthylresorcyssäures Barium und Calcium sind schwer lösliche, gut krystallisirende Salze; setzt man zu einer neutral reagirenden Lösung von diäthylresorcyssäurem Ammoniak Bleiacetat, so fällt das Bleisalz als weisser, amorpher Niederschlag; durch Kupfersulfat wird aus derselben Lösung ein grünblaues, in Ammoniak leicht lösliches Kupfersalz abgeschieden.

$\beta$ -Acetumbelliferon (Acetoxycumarin) aus Resorcylaldehyd.



Die aromatischen Aldehyde liefern, wenn man sie mit einem Gemisch aus Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat erhitzt, Condensationsproducte, welche den Acrylsäurerest  $CH=CH \dots COOH$  enthalten (z. B. Benzaldehyd, Zimmtsäure). Aus den aromatischen Oxyaldehyden (Phenolaldehyden) entstehen unter gleichen Bedingungen acetoxylirte, ebenfalls die Gruppe  $CH=CH \dots COOH$  enthaltende Säuren (z. B. aus Orthoxybenzaldehyd (Salicylaldehyd) Acetorthocumarsäure, aus Paroxybenzaldehyd Acetoparacumarsäure u. s. f.). Die Acetorthocumarsäure geht in einem zweiten Stadium der Reaction unter Essigsäureabspaltung in Cumarin, eine Verbindung, in welcher die Gruppe



vorhanden ist, über. Bei der aus dem Paroxybenzaldehyd entstandenen Acetoparacumarsäure und, wie neuere Versuche gezeigt haben, auch bei der aus dem Vanillin, dem metamethoxylirten Paroxybenzaldehyd, dargestellten Acetoferulasäure findet eine derartige innere Condensation nicht statt. Man darf nach den vorliegenden Beobachtungen über innere Condensationsproducte substituirt aromatischer Verbindungen erwarten, dass cumarinartige Verbindungen im Allgemeinen nur aus orthohydroxylirten aromatischen Aldehyden zu erhalten sind.

Wir haben, um weitere Beweise für die Aldehydnatur der Gruppe  $COH$  des Resorcylaldehyds beizubringen und um Anhaltspunkte für die Beurtheilung der relativen Stellung zu gewinnen, welche die Aldehydgruppe in der genannten Verbindung den beiden Phenolhydroxylen gegenüber einnimmt, die Essigsäureanhydrid-Natriumacetat-Reaction auch auf Resorcylaldehyd angewandt. Zu dem Ende wurde

1 Theil Resorcyaldehyd mit dem gleichen Gewichte Natriumacetat und 3—5 Theilen Essigsäureanhydrid 4—5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct erstarrt beim Erkalten zu einem braunrothen Kuchen; derselbe wurde mit Wasser aufgeweicht und zur Neutralisation der vorhandenen freien Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumcarbonat in gelindem Ueberschuss versetzt. Die sich dabei abscheidende harzige Masse kochten wir, nachdem wir sie von der blaufluorescirenden Flüssigkeit getrennt und ausgewaschen hatten, wiederholt mit Wasser aus. Bei dem Erkalten schied sich aus den wässrigen Auszügen eine Substanz in grossen, schwach gelblich gefärbten Prismen ab, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 140° schmolz.

Die Verbindung ist unzersetzt destillirbar, selbst in heissem Wasser nur wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Sie wird von Alkalicarbonaten und kaustischen Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Ihre wässrige Lösung zeigt eine prachtvoll blaue Fluorescenz von grosser Intensität, giebt aber mit Eisenchlorid keinerlei Reaction.

Die mit dem Körper angestellte Elementaranalyse ergab das folgende Resultat:

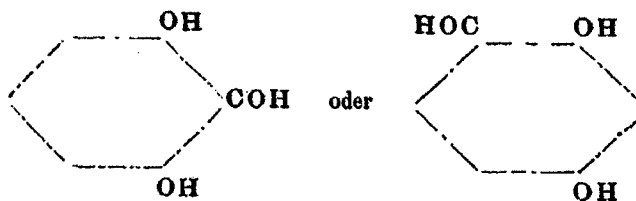
	Theorie.		Versuch.
C <sub>11</sub>	132	64.71	64.95
H <sub>8</sub>	8	3.92	4.30
O <sub>4</sub>	64	31.37	—
	<hr/> 204.		

Die gefundenen Werthe führen, wie ersichtlich, zu der Formel C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Die Bildung einer so zusammengesetzten Verbindung ist in dem vorliegenden Falle am einfachsten durch die Annahme zu erklären, dass die Essigsäureanhydrid-Natriumacetat-Reaction bei dem Resorcyaldehyd in analoger Weise wie bei dem Salicylaldehyd verlaufe, dass sich aus dem Resorcyaldehyd zunächst eine diacetoxylierte Zimmtsäure bilde und dass diese in einer zweiten Phase des Processes unter Austritt von Essigsäure in ein monoacetoxyliertes Cumarin



übergehe. Mit dieser Auffassung steht das indifferente Verhalten der neuen Verbindung gegen schwache Alkalilösungen, sowie die weiter unten beschriebene Umwandlung, welche sie bei dem Erwärmen mit diesen Agentien erleidet, im Einklang. Auch haben wir aus der blaufluorescirenden Natriumcarbonatlösung, mit welcher das Rohproduct bei gewöhnlicher Temperatur behandelt wurde, durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether wiederholt eine Säure erhalten, welche voraussichtlich unzersetzte diacetoxylierte Zimmtsäure ist, wir haben von

dieser Säure leider nicht genügende Mengen gewonnen, um die Zusammensetzung derselben durch die Analyse controliren zu können. Die Bildung eines monoacetoxylierten Cumarins aus dem Resoroylaldehyd macht es im hohen Grade wahrscheinlich, dass in dieser Verbindung die Aldehydgruppe wenigstens zu einem der Hydroxyle in der Orthostellung steht und dass die Zusammensetzung des Resoroylaldehyds im Sinne der Kekulé'schen Theorie durch eine der beiden Formeln:



auszudrücken ist.

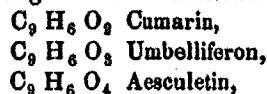
#### $\beta$ -Umbelliferon (Oxycumarin)

Wenn man das beschriebene Acetoxyumarin mit stark verdünnter Alkalilauge gelinde erwärmt, so löst es sich darin auf. Bei dem Zusatz von Säuren entsteht keine Fällung, Aether aber entzieht der angesäuerten Flüssigkeit eine Substanz, welche beim Verdunsten desselben als krystallinische, gelb gefärbte Masse zurückbleibt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle erhält man die Verbindung in nahezu weissen, kleinen Nadeln, welche sich stets bei 200° zersetzen, ohne zu schmelzen. Der Körper ist in Wasser schwierig, aber doch weit leichter löslich als das Acetoxyumarin, aus welchem er entstanden ist; seine wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Die Substanz ist allem Anschein nach das gesuchte Oxycumarin; wir haben bei dem Reinigen derselben leider zu starke Verluste erlitten, um mit dem uns bleibenden Rest eine Elementaranalyse anstellen zu können. Bei dem Erhitzen mit concentrirter Alkalilauge wird das beschriebene Acetoxyumarin unter Abspaltung der Kohlenstoffseitenkette und Bildung von Resorcin zerlegt; es ist uns daher nicht gelungen, daraus auf diesem Wege eine Oxycumarsäure (Dioxyzimmtsäure) darzustellen.

Mit den beiden zuletzt beschriebenen Körpern dem Acetoxyumarin und dem Oxycumarin stimmen zwei andere bereits bekannte Verbindungen, das Acetumbelliferon und Umbelliferon, in ihren Eigenschaften vielfach überein. Das von Zwenger <sup>1)</sup> unter den Producten der trocknen Destillation des Seidelbastextractes, sowie einer ganzen Reihe von Umbelliferenharzen aufgefundene Umbelliferon ist später

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXV, 15.

von Mössner<sup>1)</sup> aus dem Galbanumharze wieder dargestellt und auch von Hlasiwetz und Grabowski<sup>2)</sup> eingehend untersucht worden. Diese Forscher haben durch Umwandlung des Umbelliferons in Umbellsäure gezeigt, dass das erstere nach der Formel  $C_9H_6O_3$  zusammengesetzt, ist und bereits auf die Beziehungen hingewiesen, welche vielleicht zwischen Cumarin, Umbelliferon und Aesculetin bestehen, indem sie die folgende Reihe aufstellten:



Da Umbellsäure  $C_9H_{10}O_4$  und Orthohydrocumarsäure (Mellotensäure)  $C_9H_{10}O_3$  durch analoge Reactionen aus Umbelliferon und Cumarin entstehen und da Umbelliferon und Umbellsäure einerseits, Cumarin und Orthohydrocumarsäure andererseits dieselben Zusammensetzungsunterschiede zeigen, so haben die Autoren einiger der neueren kleinen Lehrbücher der organischen Chemie (z. B. A. Pinner und V. v. Richter) in denselben mitgeteilt, dass das Umbelliferon wahrscheinlich als ein Oxycumarin aufzufassen sei, obschon Hlasiwetz<sup>3)</sup> nach dem Bekanntwerden von H. Schiff's<sup>4)</sup> Untersuchungen des Aesculetins die Constitution des Umbelliferons in ganz anderer Weise interpretirt, nämlich in dem Molecule dieser Verbindung zwei Aldehydgruppen (COH), sowie eine Alkoholgruppe ( $\equiv C[OH]$ ) verbunden mit dem Kohlenwasserstoffrest  $C_6H_3$  angenommen hatte. Bei dieser Gelegenheit ist von Hlasiwetz und Kachler auch das Acetylumbelliferon dargestellt und nachgewiesen worden, dass diesem Körper die Formel  $C_{11}H_8O_4$  zukommt. H. Schiff<sup>5)</sup> hat später darauf hingewiesen, dass voraussichtlich nicht das Aesculetin  $C_9H_6O_4$ , welches beim Erhitzen mit Kalilauge Protocatechusäure liefert, sondern das nach Rochleder's<sup>6)</sup> Untersuchungen damit isomere Daphnetin, welches neben Umbelliferon bei der trocknen Destillation von Seidelbastextract entsteht, als ein oxydirtes Umbelliferon anzusprechen ist.

Das von uns auf synthetischem Wege erhaltene Acetoxycumarin sowie das von Hlasiwetz und Kachler dargestellte Acetumbelliferon besitzen genau dieselbe procentische Zusammensetzung; wässrige Lösungen beider Verbindungen zeigen die nämliche intensive blaue Fluorescenz; beide Körper verhalten sich auch insofern gleich, als sie durch verdünnte Alkalilösungen nicht angegriffen und von concentrirter Alkalilauge in der Wärme unter Abspaltung der Kohlenstoffseitenkette zu Resorcin zersetzt werden. Wir zögern trotzdem, beide Substanzen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXIX, 260.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 99.

<sup>3)</sup> Diese Berichte IV, 550.

<sup>4)</sup> Diese Berichte IV, 472.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. CLXI, 88.

<sup>6)</sup> Wiener Akademie-Berichte 1863.



als vollständig identisch anzusprechen, weil das durch Entacetylieren des Acetoxycumarins entstandene Oxycumarin beim Erhitzen ein etwas anderes Verhalten zeigt als das Umbelliferon. Die erstere Verbindung zersetzt sich bei 200°, während das Umbelliferon bei 240° schmilzt und unzersetzt destillierbar ist. Bei der leichten Zersetzbarkeit des Umbelliferons durch Alkalien ist es allerdings möglich, dass die Einwirkung selbst stark verdünnter Kalilauge auf das beschriebene Acetoxycumarin sich nicht ausschliesslich auf das Herausnehmen der Acetogruppe erstreckt, sondern weitere Veränderungen veranlasst hat. Diese Frage soll durch die Analyse und einen genauen Vergleich des synthetischen Oxycumarins mit dem aus Galbanumarz dargestellten Umbelliferon entschieden werden. Wir haben des beobachteten Unterschiedes wegen geglaubt, die synthetischen Verbindungen vorläufig als  $\beta$ -Acetumbelliferon und  $\beta$ -Umbelliferon bezeichnen zu sollen. Wir theilen die bislang erhaltenen Resultate schon jetzt mit, weil der eine von uns (Leo Lewy) durch seinen Fortgang von Berlin verhindert ist, sich weiter an dieser Untersuchung zu beteiligen.

Abgesehen von der Identität der fraglichen Verbindungen geht jedoch bereits aus den angestellten Versuchen hervor, dass dieselben genau gleich constituirt, wenn auch eventuell nur isomer sind. Die Auffassung des Umbelliferons als ein Oxycumarin wird dadurch, wenn auch noch nicht definitiv bewiesen, so doch in hohem Grade wahrscheinlich gemacht. Ist diese Constitution aber die richtige, so gewinnt die Frage nach dem Zusammenhang des Umbelliferons mit den wie es scheint, nahe verwandten Substanzen Daphnetin und Aesculetin ein neues Interesse.

Die von H. Schiff für die letztere Verbindung aufgestellte Constitutionformel setzt im Molecul derselben in Verbindung mit dem Benzolrest  $C_6H_5$  drei Kohlenstoffseitenketten, von denen die eine eine Aldehydgruppe  $---COH$ , die zwei anderen Alkoholreste  $---C(OH)$  sein sollen und nur eine Hydroxylgruppe voraus, obschon Aesculetin bereits unter dem Einflusse heisser, concentrirter Kalilauge in Protocatechusäure und Ameisensäure (Oxalsäure?) zerlegt wird. Schiff nimmt mithin an, dass bei dieser Umwandlung eine der Kohlenstoffseitenketten zu  $---COOH$  oxydirt, eine zweite durch Wasserstoff und die dritte durch den Wasserrest (OH) ersetzt wird. Die letztere Substitution ist mindestens auffallend; auch erscheint die Aldehydnatur des Aesculetins, welche Schiff aus der reducirenden Einwirkung desselben auf Kupfer- und Silbersalze, sowie aus seinen Anilincondensationsproducten folgert, zweifelhaft, da complicirt zusammengesetzte Phenolabkömmlinge, wie der eine von uns wiederholt zu beobachten Gelegenheit hatte, häufig, auch ohne eine Aldehydgruppe zu enthalten, in ammoniakalischer oder alkalischer Lösung Silber aus Silbersalzen und Kupferoxydul aus Cuprisalzen abscheiden und da ferner die unter-

suchten Anilincondensationsproducte von Schiff nur im amorphen Zustande erhalten worden sind. Weitere Arbeiten erscheinen danach zur Feststellung der Richtigkeit der Schiff'schen Schlussfolgerungen erforderlich. Der eine von uns wird versuchen, auf experimentellem Wege eine Beantwortung der angeregten Fragen zu finden.

## Correspondenzen.

### 564. C. Liebermann: Die Chemie auf der Naturforscherversammlung in München 1877.

Programmässig war bei der diesjährigen Naturforscherversammlung die wissenschaftliche Arbeit in den Vordergrund gestellt und den Festen und Vergnügungen nur ein sehr bescheidener Platz eingeräumt worden. Ihr Berichterstatter wird daher auch nur über Erstere zu referiren haben; jedoch ist vielleicht die Frage nicht ungerichtlich, wie weit die strengere Handhabung des einen, allerdings wesentlichen, Zwecks der Versammlungen sich bewährt habe. Mit Sicherheit wird sich hierüber erst entscheiden lassen, wenn die Leistungen aller Sectionen vorliegen werden. Nicht verkennen lässt es sich, dass gerade die erwähnte Massregel den gesellig-wissenschaftlichen Verkehr erleichtert hat, der dem entsprechend, trotz der Zerstreungen einer grossen Stadt, in den Einzelsectionen, namentlich auch in der chemischen, ein sehr reger war. Es wollte jedoch Ihrem Berichterstatter scheinen, als sei andererseits der Verkehr diesmal mehr als sonst in die engeren Sectionsgrenzen gebannt geblieben und als seien die sonst durch die Feste in leichter und angenehmer Weise vermittelten und so wünschenswerthen Beziehungen zu Berufsgenossen entfernterer naturwissenschaftlicher Fächer diesmal nicht zu ihrem vollen Rechte gelangt.

Die Sitzungen der

chemischen Section

fanden im chemischen Auditorium des Polytechnikums statt, welches Erstere nebst dem chemischen Laboratorium der Anstalt in freundlichster Weise von Herrn Erlenmeyer zur Verfügung der Fachgenossen gestellt war, und in der That übertags einen der Sammelpunkte der Chemiker bildete. Neben diesem, in vieler Hinsicht noch heute muster-gültigen Laboratorium, fesselte das von Herrn Baeyer an Stelle des ehemals Liebig'schen in der Arcisstrasse neuerbaute und im äusseren Bau sowie in den Haupttheilen der inneren Einrichtung fast vollendete „Laboratorium der Akademie der Wissenschaften“ (vgl. Universitäts-

laboratorium) fortdauernd die allgemeine Aufmerksamkeit. Allseitig fanden sowohl die Art, wie bezüglich des Ganzen hier für die drei Haupterfordernisse eines chemischen Laboratoriums: Platzfülle, gute Luft und Licht, bei Vermeidung jedes unnützen Luxus gesorgt ist, als auch die Details der zum Theil neuersonnenen inneren Anlagen die lebhafteste Anerkennung.

In der ersten Sitzung wählte die Section Herrn Baeyer, der sie auch als Einführender mit einer Ansprache eröffnet hatte zum Vorsitzenden.

In dieser Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten.

Der Vorsitzende machte im Namen des Herrn Ad. Wurtz, (Paris) welcher der an ihn ergangenen Einladung zur Naturforscherversammlung nicht folgen zu können bedauerte, eine Mittheilung über die Constitution des Chloralhydratdampfs. Herr Wurtz hat früher gezeigt, dass das wasserhaltige oxalsaure Kali sein Krystallwasser nicht verliert, wenn man es bei 79° oder 100° in einer Chloralhydrat-atmosphäre erhitzt, in der die Tension des Wasserdampfs gleich oder ein wenig höher als die Dissociationstension des wasserhaltigen Salzes bei derselben Temperatur ist. Jetzt hat Herr Wurtz gefunden, dass umgekehrt entwässertes oxalsaures Kali in einer Chloralhydrat-atmosphäre in der die Tension des Wasserdampfs die Dissociationstension des wasserhaltigen Salzes bedeutend übertrifft, langsam Wasser aufnimmt. Die Versuche wurden bei 100° in zwei neben einander stehenden Hofmann'schen Dampfdichteröhren so ausgeführt, dass die eine Chloralhydratdampf von der Tension  $T$ , die andere gleiche Volume Luft und Wasserdampf von der Tension  $T$  enthielt, demnach die Tension des Wasserdampfs in beiden Fällen  $\frac{T}{2}$  betrug. In einem dritten Versuch enthielt das Vergleichsrohr an Stelle der Luft ein gleiches Volum Chloroformdampf. In allen Fällen fand in Folge der Einführung des wasserfreien Salzes und der von ihm ausgehenden Wasseranziehung eine gleichmässige Contraction statt, wie folgende Tabelle zeigt:

1. Vers.	Dauer	Das Quecksilber stieg		
		im Chloralhydratdampf	in feuchter Luft	in feuchtem Chloroform
11 Std.	13.2 Mm.	16.2 Mm.	— Mm.	
33 -	34.5 -	37.3 -	— -	
10 -	20.9 -	— -	21.3 -	

Da sich das wasserfreie Salz im Chloralhydratdampf ganz wie im freien Wasserdampf verhielt, so schliesst Herr Wurtz, dass der Chloralhydratdampf bei der Versuchstemperatur in Chloral- und Wasser-Dampf zerfallen ist.

Herr Guthrie (London) sprach über Kryohydrate. Kühlt man eine sehr verdünnte wässrige Lösung von Salpeter langsam immer tiefer unter

0° ab, so scheidet sich so lange fortwährend reines Eis aus, bis die Lösung 11.2 pCt. Salpeter enthält, wobei sie die Temperatur  $-2.6^{\circ}$  zeigt. Eine bei 0° gesättigte Salpeterlösung scheidet beim Abkühlen umgekehrt Salpeter aus, bis bei  $-2.6^{\circ}$  dieselbe Concentration von 11.2 pCt. Salzgehalt erreicht ist. Bei weiterem Abkühlen erstarren jetzt beide Lösungen zu einer krystallinischen Masse von nicht wechselnder Zusammensetzung. Alle in Wasser löslichen Salze verhalten sich ähnlich. Der Vortragende hält diese krystallinischen Massen für eigenthümliche Hydrate und bezeichnet sie als Kryohydrate. Auch Alkohol, Aether, Glycerin u. A. bilden Kryohydrate. Die Temperatur einer Kältemischung kann natürlich nie unter die Bildungstemperatur des entsprechenden Kryohydrats sinken.

Gegen die Erklärung der vom Vortragenden richtig beobachteten Thatsachen wendet Herr Pfandler (Innsbruck) ein, dass die Kryohydrate keineswegs chemische Verbindungen zu sein brauchten, sondern unter eigenthümlichen Verhältnissen entstandene und deshalb in ihrer Zusammensetzung constante Gemische von Eis und Salz sein dürften.

Herr H. W. Vogel (Berlin) erläutert seinen Universalapparat für spectroscopische Beobachtungen, der seitdem in diesen Berichten 1877, S. 1428 beschrieben ist.

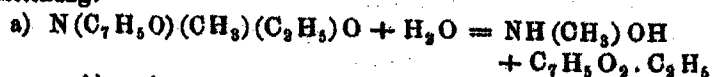
Herr W. Lossen (Heidelberg) sprach über die Metamerie der substituirten Hydroxylamine. Anknüpfend an die von ihm und seinen Schülern bereits früher in Liebigs Annalen (Bd. 175, 275; Bd. 175, 327; Bd. 181, 388; Bd. 182, 220 und Bd. 186, 45) gemachten Mittheilungen hob der Vortragende hervor, dass die früher von ihm gegebenen Formeln der drei metameren Anisylidibenzoylhydroxylamine, des:

- 1) Benzanisbenzhydroxylamin  $N(OC_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)$
- 2) Dibenzanishydroxylamin .  $N(OC_7H_5O)(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)$
- 3) Anisidibenzhydroxylamin . .  $N(OC_8H_7O_2)(C_7H_5O)(C_7H_5O)$

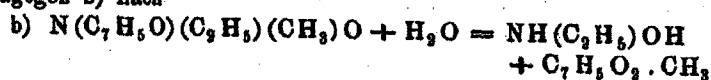
sowie der analogen metameren drei Benzoylbiansylhydroxylamine keine Structurformeln im strengen Sinne seien, weil sie den Unterschied zwischen 1 und 2 unerklärt liessen. Wasserstoff 1 (conf. Ann. 175, 275) zeige allerdings einen grösseren Unterschied von 2 und 3 als diese unter sich und müsste als Hydroxylwasserstoff angesehen werden, falls man überhaupt die Formel  $N(OH)_3$  für Hydroxylamin noch zulassen wolle. Aber auch die beiden Verbindungen:

- a) Aethylbenzhydroxamsaures Methyl  $N(C_7H_5O)(CH_3)(C_2H_5)O$   
und
- b) Methylbenzhydroxamsaures Aethyl  $N(C_7H_5O)(C_2H_5)(CH_3)O$   
in denen nur 2 und 3 vertauscht sind, seien noch metamer, da sie

unter dem Einfluss der Salzsäure verschieden und zwar a) nach der Gleichung:



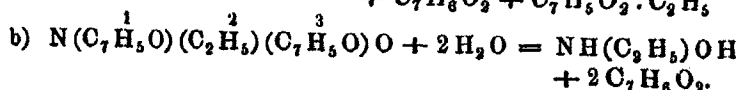
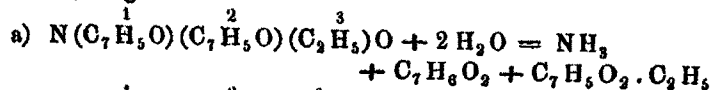
dagegen b) nach



zerfiel. Eine noch grössere Verschiedenheit zeigten nun zwei analoge neuerdings verglichene Metamere, a) der Dibenzhydroxamsäureäthyl-

äther  $\text{N}(\overset{1}{\text{C}_7\text{H}_5\text{O}})(\overset{2}{\text{C}_7\text{H}_5\text{O}})(\overset{3}{\text{C}_2\text{H}_5})\text{O}$  und b) eine aus Waldsteins Silberverbindung des Benzhydroxamsäureäthyläthers durch Chlorbenzoyl dargestellte Verbindung  $\text{N}(\overset{1}{\text{C}_7\text{H}_5\text{O}})(\overset{2}{\text{C}_2\text{H}_5})(\overset{3}{\text{C}_7\text{H}_5\text{O}})\text{O}$ .

Beide zerfallen gleichfalls unter dem Einfluss der Salzsäure verschieden, es giebt nämlich:



Wie aus den zuletzt angeführten Reactionen besonders deutlich hervorgeht, besteht demnach auch zwischen den Stellungen 2 und 3 ein so grosser Unterschied, dass vorläufig die Frage, ob das Hydroxylamin überhaupt Hydroxyl enthält, unentschieden bleiben muss.

Im Anschluss an den vorstehenden Vortrag wies Herr Wislicenus (Würzburg) darauf hin, dass diese und manche ähnliche That- sachen immer mehr dahin drängten, die chemische Betrachtung bis auf die räumliche Lagerung der Atome im Molekül auszudehnen. Trotz des ihm von Kolbe wegen seiner Empfehlung des van't Hoff'schen Schriftchen gemachten Vorwurfs des Spiritismus, von dem er sich übrigens ganz frei fühle, halte er die van't Hoff'sche Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoff für eine mathematisch vollkommen berech- tigte Erweiterung unserer chemischen Anschauungen und halte ihre Aus- dehnung auf das fünfwerthige Stickstoffatom für nothwendig. Dann würden sich, zumal unter Berücksichtigung des Satzes, dass alle das Molekül bildenden Atome, auch die nicht direct gebundenen, noch chemische Anziehung auf einander ausübten, auch die von Herrn Lössen beobachteten Thatfachen erklären lassen.

In der 2. Sitzung führte Herr Wislicenus den Vorsitz.

Herr Poleck (Breslau) theilte gemeinschaftlich von ihm und Biefel angestellte Versuche über die letalen Mengen giftiger Gase mit, von denen Kohlendunst, Leuchtgas und Kohlensäure untersucht wurden. Zu den Versuchen dienten Kaninchen, welche man, in Drahtkäfige

gesperrt, entweder in einem 150 Cc. fassenden Glaskasten oder in einem eigens dazu hergerichteten, 6 Cm. fassenden und behufs der Beobachtung mit Glasscheibenthür versehenem Zimmer der Einwirkung der giftigen Gase aussetzte. Das Einleiten der Gase fand in einiger Entfernung von den Versuchsthiereu statt, Rührvorrichtungen bewerkstelligten eine gleichmässige Vertheilung, während Aspiratoren gestattet, in jedem Stadium des Versuchs aus der unmittelbaren Nähe des Thiers Gasproben zu nehmen, und sie mittelst der Bunsenschen Methode zu untersuchen. Die Versuchsergebnisse waren folgende: Bei Kohlendunst aus glühenden Steinkohlen trat der Tod bei einer, aus 4 nahe übereinstimmenden Analysen ermittelten, Zusammensetzung der Luft von 6.56 pCt.  $\text{CO}_2$ , 0.46 pCt.  $\text{CO}$ , 13.4 pCt.  $\text{O}$  und 79.58 pCt.  $\text{N}$  ein. Kohlenoxyd war spectroscopisch im Blut aller, auch der vor Eintritt der letalen Wirkung entfernten Thiere nachweisbar. Zucker im Harn fand sich nur bei langsamem Verlauf der Intoxication, nie beim Auftreten heftiger tonischer oder klonischer Krämpfe.

Bei Leuchtgas war das tödtliche Gasgemisch immer explosiv; bei einem angewandten Leuchtgas von der Zusammensetzung 30.8 pCt.  $\text{CH}_4$ , 53.1 pCt.  $\text{H}$ , 6.8 pCt.  $\text{CO}$ , 0.4 pCt.  $\text{O}$ , 1.9 pCt.  $\text{N}$ , 2.1 pCt.  $\text{CO}_2$  und 4.8 pCt. schwere Kohlenwasserstoffe wurde die tödtliche Mischung aus 2.4 pCt.  $\text{CH}_4$ , 4.4 pCt.  $\text{H}$ , 1.5 pCt.  $\text{CO}$ , 19.1 pCt.  $\text{O}$ , 72.2 pCt.  $\text{N}$  und 0.3 pCt. schwere Kohlenwasserstoffe bestehend gefunden.

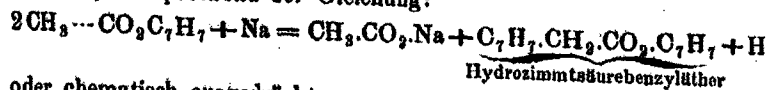
Bei Kohlenoxyd ergaben sich 1.94 pCt., 1.53 pCt., 1.65 pCt., 1.02 pCt. als tödtliche Mengen; bei Kohlensäurevergiftung wurde die Zusammensetzung 50.4 pCt.  $\text{CO}_2$ , 10.0 pCt.  $\text{O}$  und 39.6 pCt.  $\text{N}$  ermittelt; von Schwefelwasserstoff führten schon 0.06 pCt., 0.05 pCt., 0.37 pCt. zum Tod des Thiers unter heftigen Schreikrämpfen.

Der Vortragende folgerte aus seinen Versuchen, dass die Leuchtgasvergiftung bei Abwesenheit von, im normalen Leuchtgase stets fehlendem, Schwefelwasserstoff eine reine Kohlenoxydvergiftung sei; bei der Kohlendunstvergiftung aber gleichzeitig Kohlenoxyd, Kohlen säure und Sauerstoffmangel zur Wirkung gelange.

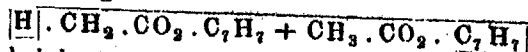
Herr Pol eck beschrieb dann ferner eine quantitative Bestimmungsmethode des Schwefels im Leuchtgas, welche darin besteht, dass die Verbrennungsprodukte gemessener Gasmengen durch bromirte Natronlauge geleitet und der dadurch in Schwefelsäure übergeführte Schwefel als solche bestimmt wird.

Herr Conrad (Würzburg) sprach über die Einwirkung von Natrium auf Benzylacetat. Die im Würzburger Universitätslaboratorium unternommenen Versuche bezweckten, neue Aufklärung über die Acetessigätherbildung zu gewinnen. Bei der in Rede stehenden Reaction entstanden zimmtsäures Natron, Toluol, Hydrozimmtsäurebenzyläther, essigsäures Natron und Wasserstoff. Der Vortragende glaubt die complicirtere Reaction so erklären zu können, dass zuerst unter dem

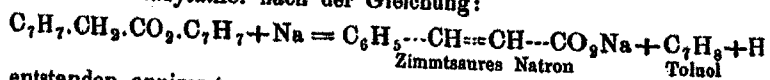
Einfluss des Na ein Platzwechsel zwischen einem Methylwasserstoffe eines Mol. Benzylacetat und der Benzylgruppe eines zweiten Mol. stattfindet entsprechend der Gleichung:



oder chematisch ausgedrückt:



wobei die drei letztgenannten Produkte entstehen; während er das zimmtsäure Natron und das Toluol aus dem zuerst gebildeten Hydrozimmtsäurebenzyläther nach der Gleichung:



entstanden annimmt.

Hr. Horstmann (Heidelberg) hielt einen Vortrag über die relative Verwandtschaft von Sauerstoff zu Wasserstoff und Kohlenoxyd, welcher seitdem in diese Berichte X, S. 1626 übergegangen ist.

Hr. Heumann (Darmstadt) machte Mittheilungen über das gelbe Silberultramarin (s. a. d. Ber. X, S. 991, 1345 und 1888), sowie über dessen Umwandlung durch Chloralkalien in blaues Natrium- und Kaliumultramarin.

In der dritten Sitzung der chemischen Section führte Herr Erlenmeyer den Vorsitz.

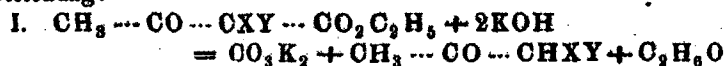
Hr. A. Fitz (Strassburg) berichtete über die von ihm beobachteten Gährungen des Glycerins, die durch zwei Bacillusarten hervorgerufen werden. Ihre einzelnen Vegetationsstadien erläuterte der Vortragende durch Zeichnungen. Beide lassen sich leicht rein cultiviren und jeder von ihnen spaltet Glycerin nach einer besonderen Richtung. Während *Bacillus subtilis* (Cohn) dasselbe zu Aethylalkohol vergäht, liefert der andere normalen Butylalkohol.

Hr. E. Schmidt (Halle) theilte mit, dass er Reichardt's Mercurialin, die flüchtige Base in *Mercurialis annua* und *perennis*, von Neuem untersucht und in jeder Hinsicht mit Methylamin identisch befunden habe.

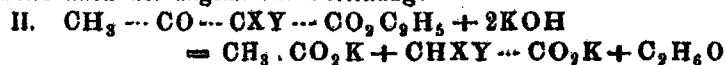
Der Vortragende hat ferner in Gemeinschaft mit Hrn. Sachsleben die Derivate der Isopropyllessigsäure (Salze, Aether, Amid, Anilid und Brom-, Amido-, Oxyisopropyllessigsäure) untersucht und sie mit den entsprechenden von Fittig und Clark dargestellten Derivaten der gewöhnlichen Baldriansäure identisch gefunden. Beim Erhitzen der Oxyssäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhielt er ein Valerolactid von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ .

Hr. Wislicenus sprach über die Versuche, welche in seinem Laboratorium mit zahlreichen von ihm und seinen Schülern dargestellten Alkyllessigäthern ausgeführt worden sind, um die Art ihrer

Spaltung durch Alkali zu erforschen. Neben der von Geuther und von Frankland und Duppa beobachteten und allgemein nach der Gleichung:

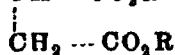
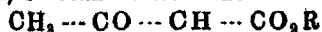


verlaufenden „Kohlensäureketonspaltung“ hat der Vortragende eine zweite nach der allgemeinen Gleichung:

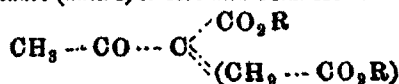


stattfindende „Säurespaltung“ kennen gelehrt. Das Acetessigäthermolekül  $\text{CH}_3 \dots \text{CO} + \text{CXY} + \text{CO}_2\text{R}$  spaltet sich dabei durch Wasser-

aufnahme das eine Mal bei a, das andere Mal bei b. Durch quantitative Feststellung der aus gewogenen Mengen Alkylacetessigäthers entstehenden Kohlensäure und der durch die gebildeten Fettsäuren verminderten Alkalinität war es möglich, den Antheil jeder dieser Reactionen festzustellen. Hierbei ergab sich, dass die erstere Reaction hauptsächlich bei verminderter, die zweite bei vergrößerter Concentration und Menge des Alkalis stattfindet, so dass sogar bisweilen ein Uebergewicht der zweiten Reaction eintreten kann. Aber auch bei gleicher Concentration und Menge des Alkalis hängt dies noch mit vom angewandten Ester ab, so beim Acetsuccinester

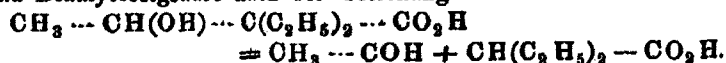


der mehr Essigsäure und Bernsteinsäure (nach II) als Kohlensäure und Acetpropionsäure (nach I) liefert und beim Acettricarballylsäureester



der fast nur Essigsäure und Tricarballylsäure (nach II) giebt.

Der Vortragende berichtet ferner über einen von Hrn. Schnapp in seinem Laboratorium ausgeführten Versuch, der Diäthyl- $\beta$ -Oxybuttersäure  $\text{CH}_3 \dots \text{CH}(\text{OH}) \dots \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \dots \text{CO}_2\text{H}$  Wasser zu entziehen. Während in diesem Falle (durch trockene Destillation)  $\beta$ -Oxybuttersäure  $\text{CH}_3 \dots \text{CH}(\text{OH}) \dots \text{CH}_2 \dots \text{CO}_2\text{H}$  und Monalkyl- $\beta$ -Oxybuttersäure  $\text{CH}_3 \dots \text{CH}(\text{OH}) \dots \text{CXH} \dots \text{CO}_2\text{H}$  in Crotonsäure  $\text{CH}_3 \dots \text{CH}=\text{CH} \dots \text{CO}_2\text{H}$  und Alkylcrotonsäure  $\text{CH}_3 \dots \text{CH}=\text{CX} \dots \text{CO}_2\text{H}$  übergehen, tritt bei der Dialkyl- $\beta$ -Oxybuttersäure eine derartige Wasserabspaltung überhaupt nicht, sondern ein directes Zerfallen zu Aldehyd und Diäthylessigsäure nach der Gleichung ein:

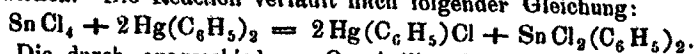


Hr. O. Witt (London) sprach über das Vorkommen von Aethylalkohol im Steinkohlentheer. Bei Brignonnet in Paris mit sehr grossen Mengen

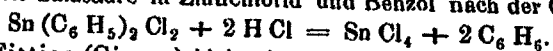


sog. 90 proc. Benzols für ihn ausgeführte Fractionirungen ergaben ca. 5—6 pCt. eines von 60—78° übergehenden Productes, welches man, nachdem 1500—2000 Kgr. davon angesammelt worden waren, erneuter Fractionirung unterwarf. Die hierbei erhaltenen ungefähr 100 Liter niedrigst siedenden, trüben Destillats schieden sich in zwei Schichten, deren untere Schwefelkohlenstoff, und deren obere Aethylalkohol war. Letzterer wurde durch die Jodoformreaction und sein bei 67—68° siedendes Jodür erkannt. Die Menge des Alkohols schätzt der Vortragende auf 2 p. m. des Benzols. Dass der Alkohol kein zufälliger, sondern steter Begleiter des Benzols ist, wurde durch oft wiederholte Operationen, welche sich im Ganzen auf 150000 Kgr. Rohbenzol erstreckten, erwiesen.

Hr. Aronheim (Tübingen) machte Mittheilungen über phenylirte Zinnverbindungen. Da er solche bei früheren Versuchen durch Einwirkung von Zinnchlorid auf Benzol (d. Ber. IX, S. 1898) nicht hatte erhalten können, so liess er jetzt in seinem gleichen Volumen Ligroin gelöstes Zinntetrachlorid am Rückflusskühler auf Quecksilberdiphenyl einwirken. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



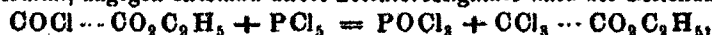
Die durch ausgeschiedenes Quecksilberphenylchlorid schlammige, dunkle Masse wird filtrirt, aus dem Filtrat das meiste Zinnchlorid und Ligroin abdestillirt, der Rückstand mit kaltem Wasser, welches das Zinnphenylchlorid und noch etwas Zinnchlorid löst, geschüttelt, und die so erhaltene wässrige Lösung auf 85° erwärmt. Hierbei scheidet sich das Zinnphenylchlorid als krystallinisch erstarrendes Oel aus. Beim Umkrystallisiren aus Ligroin erhält man prachtvolle, glashelle Säulen des triklinen Systems, die von Hrn. Arzruni gemessen wurden. Sie schmelzen bei 42°, lösen sich unverändert in Alkohol und Aether und zersetzen sich mit Wasser langsam zu Zinnphenyloxychlorid  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot \text{OH}$ . Letzteres bildet ein in allen Lösungsmitteln unlösliches, bei 187° schmelzendes Pulver, giebt mit Salzsäuregas wieder die ursprüngliche Verbindung und zerfällt wie diese beim Kochen mit concentrirter Salzsäure in Zinnchlorid und Benzol nach der Gleichung:



Hr. Fittica (Giessen) hielt einen Vortrag über den seiner vierten Nitrobenzoësäure entsprechenden Aldehyd. Diese Mittheilung ist seitdem in diese Berichte X, 1630 veröffentlicht worden.

Hr. V. v. Richter (Breslau) besprach die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Oxaläther. Beim Erwärmen beider Substanzen erhält man den zuerst von Henry durch Einwirkung von  $\text{POCl}_3$  auf Kaliumäthyloxalat dargestellten Chloroxalsäureäther  $\text{COCl} \cdots \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  in weit bequemerer Weise. Er siedet bei 131° (Henry 140°). Ebenso giebt  $\text{PBr}_5$  den Bromoxalsäureäther  $\text{COBr} \cdots \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , eine bei 150° siedende, rauchende Flüssigkeit. Versuche, durch fortgesetzte

Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf Chloroxalsäureäther zum Oxalylchlorür  $\text{COCl} \cdots \text{COCl}$  zu gelangen, führten noch zu keinem entscheidenden Resultat, dagegen entstand dabei Trichloressigäther nach der Gleichung:



welcher sich durch Schütteln mit Wasser vom  $\text{POCl}_3$  trennen liess.

Hr. E. v. Gerichten (Erlangen) sprach über Chlor- und Bromcymol. Beim directen Chloriren (in der Kälte mit Jod) und Bromiren von Cymol tritt das Halogen in die Orthostelle zur Methylgruppe. Es entsteht nur ein Chloreymol (Spt.  $210$ — $214^\circ$ ), welches durch Chlortoluylsäure (Schmp.  $199$ — $200^\circ$ ) hindurch die Oxytoluylsäure (Schmp.  $203^\circ$ ) liefert, ebenso wie das von Landolph direct erhaltene Bromcymol durch Bromtoluylsäure (Schmp.  $203^\circ$ ) hindurch diese Oxytoluylsäure giebt, welche auch von Fiesch aus der dem Carvakrol entsprechenden Sulftoluylsäure erhalten wurde. Aus der als sicher angenommenen Constitution des Carvakrols folgt die angegebene des Chlor- und Bromcymols.

Das dem Carvakrol isomere Thymol liefert dagegen beim Austausch des Hydroxyls gegen Chlor (mittelt  $\text{PCl}_5$ ) ein isomeres Chlorcymol (Sdp.  $208$ — $210^\circ$ ) das mit Salpetersäure oxydirt eine bei  $122$ — $123^\circ$  schmelzende Chlortoluylsäure giebt.

Hr. Hell (Suttgart) berichtete über die Einwirkung von fein vertheiltem Silber auf Bromisobuttersäureäthyläther. Neben grossen Mengen von Nebenprodukten (Kohlensäure, Bromäthyl, Isobuttersäure und Methakrylsäureäther) wurde eine bei  $238$ — $239^\circ$  siedende Substanz erhalten, welche in der That die erwartete Zusammensetzung  $\text{C}_{12} \text{H}_{22} \text{O}_4$  besass, aber aus zwei unter sich und mit dem Korksäureäthyläther isomeren Verbindungen bestand. Nur die eine der beiden Isomeren ist durch Alkalien leicht verseifbar, wobei eine  $\text{C}_8 \text{H}_{14} \text{O}_4$  zusammengesetzte Säure entsteht, die bei  $95^\circ$  schmilzt, in kaltem Wasser schwerlöslich ist, aus kochendem in bernsteinsäureähnlichen Formen krystallisirt und sich mit kochendem Wasser nicht verflüchtigt. Die andere Isomere giebt, durch Bromwasserstoffsäure zerlegt, gleichfalls eine Säure  $\text{C}_8 \text{H}_{14} \text{O}_4$ , welche aber bei  $146.5^\circ$  schmilzt, in Wasser schwerer löslich ist und sich mit Wasserdämpfen vollkommen überdestilliren lässt. Neben der letzteren entsteht bei der Verseifung das ölige Anhydrid der Säure, welches ein schön krystallisirtes Imid  $\text{C}_8 \text{H}_{12} \text{O}_2 \cdot \text{NH}$  giebt. — Das Entstehen zweier isomerer Säureäther in der von Hrn. Hell studirten Reaction ist bisher nicht erklärt, da, wenn Bromisobuttersäureäther eine einheitliche Verbindung ist, nur eine solche Verbindung erwartet werden kann.

Der vierten Sectionssitzung präsidirte Hr. P. Griess; (Burton, England) es wurden folgende Vorträge gehalten.

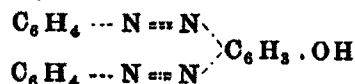
Von Ihrem Berichterstatter: 1) über Chinhydrin und 2) über Pseudopurpurin. Beide sind seitdem in diesen Berichten X, S. 1614 und S. 1618 zum Abdruck gelangt.

Hr. E. Lippmann (Wien) machte Mittheilung über Paraffin und einige Derivate desselben, aus denen er bald eine bestimmte Formel für diese Verbindung ableiten zu können hofft.

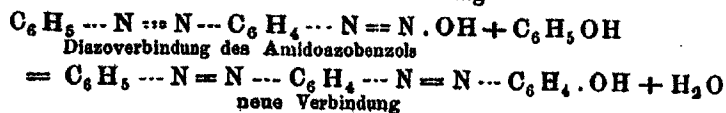
Hr. Krieger (Berlin) sprach über „die statische Theorie als nothwendiges Ergebnis einer rationellen Durchführung der jetzt herrschenden atomistischen Anschauungen.“ Der Vortrag kam jedoch bei dem den einzelnen Rednern gestatteten Zeitmaass nicht über die Einleitung hinaus und wurde abgebrochen, ohne zu wesentlich neuen Gesichtspunkten geführt zu haben.

Hr. Rohrbeck (Berlin) erläuterte den von ihm in den Handel gebrachten verbesserten Orsat'schen Apparat zur technischen Analyse der Rauchgase, welcher sich übrigens nicht sehr wesentlich von dem bekannten und von Anderen sowohl wie namentlich von Orsat selbst mehrfach verbesserten Apparat unterscheidet.

Hr. H. Caro (Ludwigshafen) berichtete über von ihm gemeinschaftlich mit Hrn. Schraube unternommene Untersuchungen über Diazoverbindungen. Sie haben dabei ein Isomeres des Griess'schen Phenolbidiazobenzols<sup>1)</sup>



auf dem Wege erhalten, dass sie die Diazoverbindung des Amidoazobenzols mit Phenolkalium zusammenbrachten, wobei die Reaction genau analog der von Kekulé und Hidegh beim gewöhnlichen Diazobenzol beobachteten verläuft. Die Gleichung



ergibt zugleich die Constitution der neuen Verbindung. Dieselbe ist von den HHrn. Caro und Schraube noch weiter bewiesen worden dadurch, dass sie die Verbindung durch nasirenden Wasserstoff in Anilin, Paramidobenzol und Paramidophenol spalteten. Sie stellten ferner fest, dass die Diazoverbindung des Amidoazobenzols sich gegen Wasser, Alkohol, Phenole, Amide, Jodwasserstoffsäure u. a. genau wie die Diazoverbindung des Amidobenzols selbst verhält. Aus ersterer Verbindung wurde z. B. durch Einwirkung von Alkohol, Azobenzol erhalten. Anilin giebt mit ihr einen neuen Amidoazokörper, der wiederum die Bildung einer Diazoverbindung zulässt. Dies führt zum Aufbau sehr complicirter Azoketten. Da auch mehrfach hydroxylirte, amidirte, sulfurirte u. a. Verbindungen sich mit den Diazoverbindungen immer wieder zu farbigen Verbindungen vereinigen

<sup>1)</sup> Durch Einwirkung von Diazobenzol auf Phenoldiazobenzol dargestellt.

lassen, so ist man im Stande, eine ungemein grosse Klasse derartiger Verbindungen herzustellen, von denen bereits einige technische Bedeutung als Farbstoffe erlangt haben. Auf die Farbfähigkeit des dieser Gruppe angehörigen Phenoldiazobenzols und Phenolbidiazobenzols hat Griess bereits 1866 aufmerksam gemacht.

Hr. Groth (Strassburg) theilte Krystallmessungen isomerer Benzolsubstitutionsprodukte mit, und wies an einer Reihe von Beispielen nach, dass die Aenderung der Krystallform der Grundsubstanzen in anderer Richtung stattfindet, wenn die formändernde Gruppe z. B.  $\text{NO}_2$  für H an einer anderen Stelle eintritt. Hieraus erklärt sich auch, warum isomere Benzolderivate niemals gleiche Krystallform haben. Der Vortragende hofft ausführliche Mittheilungen nach Ausfüllung einiger Lücken bald andernorts machen zu können.

Hr. Ulex (Hamburg) berichtet über eine Modification der Kaliumplatinchloridbestimmung bei der technischen Analyse des Kalis in Stassfurter Chlorkaliumproben. Diese Abänderung wird bei niedriggradigen Kalisalzen deshalb nothwendig, weil bei Gegenwart fremder Salze z. B. von viel Kochsalz der Kaligehalt wegen zu starken Austrocknens und demzufolge unvollkommener Löslichkeit des Natriumplatinchlorids oft um 1—2 pCt. zu hoch gefunden wird. Der Vortragende setzt der Mischung von 25 Cc. KCl-Lösung (mit 0.5 Gr. KCl-Gehalt) und 10 Cc.  $\text{Pt Cl}_4$ -Lösung von 1.1 spec. Gew. 5 Cc. 20 pCt. Glycerins (bei 90 pCt. und höher procentigen KCl nur 1—2 Cc.) zu. Dadurch scheidet sich beim Eindampfen das  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  in grösseren Krystallen ohne pulverige Beimischung ab, die Masse wird nicht ganz trocken und lässt sich mit der Hälfte des sonst nöthigen Alkohols auswaschen. Eine Reduction von Platin findet bei einiger Aufmerksamkeit nicht statt. Die aufgesammelten Waschflüssigkeiten werden zur Wiedergewinnung des Metalls nach dem Abdestilliren des Alkohols unter Zusatz von Natronlauge erhitzt.

Der Sektionsbericht bringt eine nicht vorgetragene Notiz des Hrn. Kühnemann (Dresden) über Hopfenöl. Dasselbe ist ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen mit sauerstoffhaltigen Verbindungen, das nach Alter und Qualität des Hopfens variirt. Das Oel aus geschwefeltem Hopfen entwickelt auf Zusatz von Säuren Schwefelsäure. Die nicht flüchtigen Theile des Hopfens enthalten Kohlehydrate, Harze, Gerbsäure, einen bei niedriger Temperatur erstarrenden Kohlenwasserstoff und Salze.

Aus den der chemischen nächststehenden Sectionen <sup>1)</sup> sollen nur die für den Chemiker interessanteren Vorträge hier kurz hervorgehoben werden.

<sup>1)</sup> Der Referent, welcher den Sitzungen dieser Sectionen persönlich beizuwohnen nicht in der Lage war, ist bei der Berichterstattung über dieselben den ihm zugänglich gewordenen Correcturbogen der Sectionsberichte gefolgt.

In der

Section für Physik

sprach Hr. Hagenbach (Basel) über das Aufleuchten, die Phosphoreszenz und Fluorescenz des Flusspaths. Das Spectrum der Fluorescenz ist continuirlich, das der Phosphorescenz zeigt 10, das des Aufleuchtens 9, in beiden Fällen verschiedene Streifen.

Hr. Lommel (Erlangen) theilte eine grössere Arbeit über fluorescirende Substanzen mit. Er ordnet dieselben in 3 Klassen: 1) solche, bei denen jeder erregungsfähige homogene Lichtstrahl das ganze Fluorescenzspectrum hervorruft (Chlorophyll, Purpurin-Alaanolösung, Naphthalinroth, Eosin, Brasileïn, Safflorcarmin, Fluoresceïn, Uranglas). Sie geben starke Absorptionstreifen, färben stark, zeigen anomale Dispersion und im festen Zustand Oberflächenfarbe; 2) solche, bei denen der erregungsfähige homogene Strahl von den Fluorescenzstrahlen nur die von geringerer oder höchstens ihm gleicher Brechbarkeit hervorruft (Stockes' Fluorescenzregel); die meisten fluorescirenden Substanzen umfassend u. A. Phosphorsäurethymoläther, Anthracen- und Chloranthracensulfosäure). Etwaige Absorptionstreifen bilden verwaschene Bänder; 3) solche, deren Fluorescenzspectren aus zwei Theilen bestehen, deren einem weniger brechbaren die erste, deren anderem die zweite Art der Fluorescenz eigen ist (u. A. Lakmus, Orseille). Sie verhalten sich wie Mischungen aus einer Substanz der ersten mit einer solchen der zweiten Klasse.

In der an diesen Vortrag anknüpfenden Debatte hielt Hr. Hagenbach an der Richtigkeit der Stockes'schen Regel für alle fluorescirenden Substanzen fest.

Hr. Recknagel (Kaiserslautern) erläuterte eine Methode zur specifischen Gewichtsbestimmung von Gasen. Sie beruht auf der Anwendung eines Differentialmanometers, auf dessen einem Schenkel ein zweimeter langes, oben offenes Rohr aufsitzt, das man mit dem zu untersuchenden Gase füllt, während man am andern stark geneigten Schenkel den Ausschlag abliest. Eine einfache Rechnung gestattet aus dem Ausschlag die Differenz zwischen dem Gewicht der Gas- und einer gleich hohen Luftsäule vom herrschenden Luftdruck zu berechnen.

Hr. Spangenberg (Berlin) berichtet über Wöhler'sche Dauerversuche, welche er in der Versuchsstation der Kgl. Gewerbeakademie in Berlin angestellt hat. Die Versuche bestehen darin, dass man Metallstäbe von genau bekannten Dimensionen und Zusammensetzung in eigenen Maschinen sehr häufig wiederkehrenden und sowohl nach Kraft wie Zahl controllirten mechanischen Einwirkungen (Stoss, Zug, Torsion u. A.) aussetzt bis Bruch erfolgt. Die Versuche sind für die Kenntniss der „zulässigen Spannungen“ für Eisen- und Stahlconstruktionen sehr wichtig. Aus der Untersuchung der Probestücke gelangt der Vortragende u. A. zu dem Schluss, dass Druck krystallinisches

Gefüge hervorrufe, Zug dagegen solches aufhebe; dass cylindrische Stahlstäbe nach dem Versuch eine andere Leitungsfähigkeit für den Schall besitzen wie vorher.

Hr. J. Moser (Berlin) sprach über galvanische Ströme, welche zwischen verschiedenen concentrirten Lösungen desselben Salzes eintreten. Beim Versuch befanden sich die bis auf die Concentration gleichen Lösungen in getrennten Gläsern, die einerseits durch einen Heber, andererseits durch metallische Leitung verbunden waren. Die Elektroden bestanden, um andere Ströme auszuschliessen, stets aus dem in der Flüssigkeit befindlichen Metall. Untersucht wurden Zn, Cu, Ag, Fe-Salze der Salz-, Salpeter-, Schwefel- und Essigsäure. In allen Fällen ging ein Strom in der Flüssigkeit von der verdünnteren zur concentrirteren Lösung, und zwischen den verschiedenen Concentrationen desselben Salzes bestand eine derartige Spannungsreihe, dass bei drei Lösungen von a, b, c pCt. Gehalt die elektromotorische Kraft  $a/c = a/b + b/c$  war.

In der

#### Sektion für Mineralogie

berichtete Herr v. Kokscharow (Petersburg) über den Perowskit. Nach ihm ist der Perowskit nicht tesseral sondern rhombisch, wodurch sich die von Descloizeaux beobachtete doppelte Strahlenbrechung mit zwei optischen Axen erkläre.

Herr H. Trautschold (Moskau) sprach über eine neue Mineral-species von Achmatowsk, den Walajewit.

Herr Sandberger (Würzburg) machte Mittheilungen über das Vorkommen von Schwermetallen in den Mineralien solcher Felsarten, welche Erzlager einschliessen. Untersucht wurden zunächst Olivin, Hornblende, Augit und Glimmer und es stellte sich heraus, dass viele von ihnen sehr kleine Mengen derjenigen Metalle als Silikate enthalten, welche sich in den von ihnen eingeschlossenen Erzgängen finden. Die untersuchten Olivingesteine, Pikrit aus den Karpathen, daraus hervorgegangene Serpentine enthalten kleine Mengen von Ni und sehr kleine von Co; Cu findet sich im Olivin von Naurod und des Ulthenthal, in den Paläopikriten des Fichtelgebirges und von Dillenburg. Ferner in letzteren Spuren von Bi. Der Vortragende schliesst daraus, dass der Ni Gehalt des Olivins im Paläopikrit die Ursache des ausschliesslich in ihm statthabenden Auftretens Ni haltiger Erze sei, während solche den Diabasen desselben Gebiets fehlen. Mit ähnlichem Erfolge wurden Hornblende und Augite auf Cu und Co geprüft; (der von Andreasberg enthielt auch noch Pb, Sb, As und Ni); ferner Glimmer auf Pb, Cu, Co und Bi. (Der des Gneisses von Hörstein u. A. enthielt auch As.) Der Vortragende möchte hieraus fast den Schluss ziehen, dass sich in Gesteinen, deren basische oder neutrale Silikate keine schweren oder edlen Metalle enthalten, keine Erzgänge

ausbilden können, falls sie nicht aus benachbartem zeretzten Gesteine einfiltrirt sind.

In der Sektion

Für landwirthschaftliches Versuchswesen

theilte Hr. Orth (Berlin) Versuche über die sehr ungleiche Absorptionsfähigkeit der einzelnen über einander lagernden Bodenschichten (des „Bodenprofils“) für Ammoniak mit und hob die Wichtigkeit der Kenntniss dieser Verhältnisse für die Landwirthschaft hervor.

Hr. Schreiner (Ansbach) erläuterte den Lehmann'schen Respiationsapparat zur quantitativen Bestimmung der von keimenden Samen aufgenommenen Sauerstoff- und ausgeschiedenen Kohlensäuremengen.

Derselbe machte Mittheilungen über die Veränderungen, welche die Milch beim Kochen, namentlich auch bezüglich ihrer Gerinnbarkeit durch Lab und Säuren erleidet.

Hr. Ebermayer (Aschaffenburg) berichtete über vergleichende Versuche, die er über den Kohlensäuregehalt bewaldeten und unbewaldeten Bodens angestellt hat. Aus denselben ergibt sich, dass die Luft in einem grossen geschlossenen Waldcomplex im Sommer fast doppelt so reich an Kohlensäure ist als die freie atmosphärische Luft (beide 2 M. über dem Boden entnommen). Die Kohlensäure stammt aus der verwesenden Humusdecke und wird von den Baumblättern assimilirt. Dagegen enthält in derselben Jahreszeit bewaldeter Boden in 1 M. Tiefe nur  $\frac{1}{4}$  der Kohlensäure, welche sich in gleicher Tiefe des bearbeiteten Ackerbodens findet, auch nimmt mit steigender Temperatur der Kohlensäuregehalt in ersterem weniger zu als in letzterem.

Hr. Wein (München) theilte Namens des Hrn. Lehmann (München) die neue Methode des letzteren zur Kasein- und Fettbestimmung der Milch mit, welche seitdem in Liebig's Annalen (Bd. 189, S. 358) und von da in viele andere Zeitschriften übergegangen ist.

Hr. Thoms (Riga) hat eine weisse Ablagerung im Teakholz (von *Tectonia grandis*) untersucht, welche im Wesentlichen aus phosphorsaurem Kalk  $\text{P Ca HO}_4$  bestand. Die auf diesen Befund gegründete Vermuthung eines beträchtlichen Phosphorsäuregehaltes des Holzes selbst wurde durch die Analyse der Asche bestätigt, welche letztere 29.6 pCt. Phosphorsäure enthielt.

Hr. Märker (Halle) besprach seine neuen Versuche über das relative Verhältniss, in dem Maltose und Dextrin aus Stärkemehl unter dem Einflusse gekeimter Gerste entstehen. Er gelangt zu dem Schlusse, dass bei 60° C. 4 Stärkemehlgruppen 3 Maltose und 1 Dextrin geben, während schon bei 65° das Verhältniss sich zu Ungunsten der Maltose dahin ändert, dass aus 2 Stärkemehl 1 Maltose und 1 Dextrin entstehen. Geringe Mengen Säure wirken der Temperaturerhöhung analog. Der Vortragende vermuthet, dass zwei diastatische Fermente gleichzeitig vorhanden sind, von denen das eine, viel Maltose

und weniger Dextrin erzeugende, durch Temperaturerhöhung leichter getödtet wird als das andere, mehr Dextrin und weniger Maltose bildende. Zur Unterscheidung von Maltose und Dextrin bedient man sich Barford's schwach saurer Lösung von essigsäurem Kupferoxyd, die durch Dextrin, aber nicht durch Maltose reducirt wird.

Hr. Orth (Berlin) theilte die Methode mit, nach welcher im Laboratorium der preussischen geologischen Landesanstalt die mechanische und chemische Analyse des Bodens ausgeführt wird.

Hr. Kellner (Hohenheim) sprach über den Einfluss der Arbeitsleistung auf die Verdauungsthätigkeit und den Eiweisszerfall beim Pferde. Bei gleichbleibender Ernährung wurde die in den einzelnen je 14tägigen Perioden geleistete Arbeit mittelst Bremsgöpels regulirt und das Lebendgewicht, die Trockensubstanz der festen Excremente und die Stickstoffausscheidung im Harn bestimmt. Der Vortragende gelangt zu dem Schlusse, dass 1) die verschiedene Arbeitsleistung auf die Verdauung der Futtertrockensubstanz keinen Einfluss ausübe, und dass 2) im Widerspruch zu Voit's und Pettenkofer's Ergebnissen mit der Steigerung der Arbeitsleistung eine nicht unbeträchtliche Erhöhung des Eiweisszerfalls verbunden sei.

In der

#### Sektion für Gesundheitspflege <sup>1)</sup>

theilte Hr. Rosenthal (Erlangen) mit, dass bei einer Untersuchung gewisser physikalischer Bodenverhältnisse sich in Uebereinstimmung mit früheren Angaben Pettenkofer's herausgestellt habe, dass der CO<sub>2</sub>-Gehalt der Bodenluft im Zusammenhange mit der Menge der organischen Substanzen im Boden stehe. An diesen Vortrag schliessen sich Mittheilungen der HHrn. Soyka und Wolffhügel über ähnliche in Pettenkofer's Laboratorium ausgeführte Versuche an.

Hr. Soyka (Prag) hat nicht allein die Kohlensäurebildung, sondern vorzugsweise auch die Nitrifikation stickstoffhaltiger Substanzen im Boden studirt und gefunden, dass auf die Letztere Lüftung und Porosität des Bodens grossen Einfluss ausübt. Ferner fanden sich neue Anhaltspunkte für die von A. Müller und von Schlösing und Müntz ausgesprochene Ansicht, dass bei der Nitrifikation Organismen (organisirte Fermente) thätig sind.

Hr. Wolffhügel (München) berichtet, dass Dr. Smolenski die Luft aus verunreinigtem Boden (von Friedhöfen, aus der Nähe von Düngergruben u. dgl.) auffallend kohlenäurereich fand.

Hr. Soyka (Prag) hat festgestellt, dass die Kübel'sche Methode die Menge organischer Substanz in der Luft bewohnter Räume durch Oxydation mit saurer Permanganatlösung zu bestimmen, unter

<sup>1)</sup> Der Bericht über diese Sektion ist mir von Hrn. Dr. J. Forster in München gütigst mitgetheilt worden.



gewissen Vorsichtsregeln zur Bestimmung der Luftverunreinigung überhaupt anwendbar ist. Durch vergleichende Versuche mit unfiltrirter und mit durch Baumwolle filtrirter Luft findet man, welcher Antheil an verbrauchtem Permanganat auf die gasförmigen und welcher auf die staubförmigen und geformten organischen Substanzen entfällt.

Hr. Voit (München) hat gemeinschaftlich mit mehreren Schülern Versuche angestellt über die Ausnutzung verschiedener Nahrungsmittel im Darmkanal des Menschen. Nach Ueberwindung einiger Schwierigkeiten gelang es, auch beim Menschen die auf eine bestimmte Zufuhr treffenden Fäces abzugrenzen. Die einstweilen geprüfte Ausnutzung ist für 1 Tag:

Art der Kost	Aufgenommen		Koth trocken	pCt.
	frisch	trocken		
Gemischt . . .	—	615	34	5.5
Fleisch . . . .	2150	318	27	8.4
Brod . . . . .	800	437	51	11.5
Kartoffel . . .	3093	819	94	9.3
Reis . . . . .	658	576	27	4.0
Mais . . . . .	750	645	49	7.0
Milch . . . . .	2438	224	25	11.1
Bier . . . . .	948	247	13	5.2.

Auf die Ausnutzung sind unter Anderm von Einfluss: das Volumen der Kost, die mechanischen Verhältnisse derselben (gut zerkleinerte und gar gekochte Speisen werden besser ausgenutzt), die Beimengung unverdaulicher Stoffe (wie Cellulose), das Auftreten insbesondere bei Brotzufuhr von Gährungen im Darne u. s. w.

Hr. Forster (München) hat an einer grösseren Zahl Kinder vom Säuglingsalter bis zu 10 Jahren die Kohlensäureausscheidung im Pettenkofer'schen Apparat bestimmt und gefunden, dass dieselben für 10 Kil. Körpergewicht stets etwa 10—12 Gr. CO<sub>2</sub> ausschieden, fast die dreifache Menge der unter gleichen Umständen von Erwachsenen gelieferten. Desshalb ist bei Kindern eine relativ grössere Nahrungszufuhr zur Erhaltung des Körpers nöthig als bei Erwachsenen.

Hr. Wolffhügel (München) untersuchte das Verhalten der Bodengase bei Barometerschwankungen, konnte jedoch einen von ihm vermutheten Einfluss der Letzteren auf das Emporsteigen oder Sinken der tieferen CO<sub>2</sub>-reichen Grundluftschichten nicht wahrnehmen.

565. G. Wagner, aus St. Petersburg 4./16. December 1877.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am  
1./13. December 1877.

Hr. Lübawin berichtet über Resultate seiner Untersuchungen, welche auf die Erforschung der chemischen Natur des Nucleïns aus dem Caseïn der Kuhmilch gerichtet waren. Die Darstellung des Nucleïns geschah in folgender Weise. Käufliches Caseïn, in einem Extractionsapparate vom Fette befreit, wurde im Luftbade bei  $40^{\circ}$  mit künstlichem Magensaft behandelt. Der Magensaft wurde durch Stehenlassen der zerkleinerten Schleimhaut des Schweinemagens, unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen, mit 0.3 procentige Salzsäure präparirt. Auf je 100 Gr. Caseïn wurde  $\frac{1}{2}$  Liter des so bereiteten Magensaftes genommen und die Verdauung in verschiedenen Fällen verschieden lange (24 — 149 Stunden) fortgesetzt, wobei die Mischung von Zeit zu Zeit umgerührt wurde. Den resultirenden Niederschlag filtrirte man ab, wusch ihn mit viel heissem und kaltem Wasser aus, behandelte alsdann mit 1 procentiger Natriumcarbonatlösung, filtrirte und fällte das Filtrat mit schwacher Salzsäure aus. Den dabei entstandenen Niederschlag wusch man wieder mit kaltem und heissem Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether. Das Auswaschen mit Aether erwies sich übrigens als überflüssig. Das in dieser Weise bereitete Nucleïn diente zu den nachstehenden Versuchen.

Vor allem veranstaltete Hr. Lübawin einige Experimente, welche den Zweck hatten, die Frage zu lösen, ob das Nucleïn nicht phosphorsaures Caseïn ist, worauf aus den erhaltenen analytischen Daten geschlossen werden konnte. In dieser Absicht unterwarf er eine Lösung des Nucleïns in überschüssigem Natriumcarbonat der Dialyse. Es zeigte sich aber, dass Spuren von Phosphorsäure erst nach dem Eintritte einer Zersetzung des Nucleïns ins Diffusat übergingen. Nicht erfolgreicher waren auch Versuche — das Nucleïn synthetisch herzustellen. Zu diesem Zwecke wurde Caseïn in phosphorsaurem Natron aufgelöst und die Phosphorsäure aus dieser Lösung mittelst einer Mischung von  $MgSO_4$ ,  $NH_4Cl$  und  $NH_3$  ausgefällt, wobei beinahe alle genommene Phosphorsäure (nämlich 0.0682 Gr. statt 0.0699) zurückerhalten wurde. Hätte sich dabei Nucleïn gebildet, so könnte dies nicht Platz haben, da die besagte Mischung die im Nucleïn enthaltene Phosphorsäure nicht niederschlägt. Anders als das Nucleïn verhält sich diese Lösung des Caseïns in phosphorsaurem Natron auch gegen Salzsäure. Behandelt man nämlich dieselbe tropfenweise mit 1 procentiger Salzsäure, so verschwindet der durch die ersten Tropfen herorgebrachte Niederschlag bei weiterem Zusatz derselben. Die entstandene Lösung giebt einen Niederschlag bei vorsichtigem Neutralisiren mit  $NH_3$  oder nach Zugabe

10 procentiger Lösungen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{NaCl}$ . Diese Erscheinung zeigt das Nuclein nicht. Der in einer Lösung des Nucleins in schwachem phosphorsauren Natron durch die ersten Tropfen Salzsäure besagter Concentration hervorgebrachte Niederschlag löst sich bei weiterem Zusatz derselben nicht wieder auf. Diese Versuchsergebnisse sprechen also gegen die Anschauung, nach welcher Nuclein phosphorsaures Casein ist.

Als dann wurde dargethan, dass Nuclein kein chemisches Individuum, sondern ein Gemisch wenigstens zweier verschieden zusammengesetzter Verbindungen ist. Wird nämlich Nuclein in einprocentiger Natriumcarbonatlösung aufgelöst und alsdann fractionsweise durch einprocentige Salzsäure ausgefällt, so werden Fractionen von verschiedener Zusammensetzung erhalten. Der Gehalt an P nimmt von der ersten zu der dritten Fraction hin zu, die des Eisens hingegen ab. So wurde z. B. gefunden:

Fractionen.	Gehalt in Procenten an		
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	P.
1	0.94	1.14	1.12 1.07
2	0.80	0.96	2.11 1.71
3	0.59	0.74	3.07 2.45.

Bei einem dritten Versuche wurde Nuclein mit einer Quantität einprocentiger Natriumcarbonatlösung behandelt, welche zur Auflösung des gesammten genommenen Nucleins nicht ausreichte. Das dabei in Lösung übergegangene Nuclein enthielt 3.90 pCt. P und 0.82 pCt.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ , während das ungelöst gebliebene Präparat einen Gehalt von 2.84 pCt. P und 1.12 pCt.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  zeigte.

Die einzelnen Fractionen unterscheiden sich auch in anderer Hinsicht. Wenn man nämlich zur Ausfällung einer jeden von den 3 Fractionen annähernd dieselbe Menge Salzsäure nimmt, so übertrifft der erste Niederschlag an Grösse stets der zweiten, und dieser seinerseits den dritten. Hieraus muss gefolgert werden, dass das Aequivalent der Säure, welche zuerst ausgefällt wird, grösser ist, als dasjenige der sich später niederschlagenden. In einigen Fällen war die Farbe der letzteren Fractionen weniger gelblich, als die der ersteren, was vielleicht mit dem Gehalt an Eisen im Zusammenhange steht. Ebenso verschieden ist die Färbung der Lösungen dieser Fractionen in concentrirter Schwefelsäure. Das Reagens von Millon gab mit allen 3 Fractionen rothe Niederschläge, jedoch wurde die Farbe derselben von der ersten Fraction zur der dritten hin merklich heller. Auch der Gehalt an C und N ist in den einzelnen Fractionen nicht derselbe. Der Kohlenstoffgehalt schwankt von der ersten Fraction zu der dritten hin zwischen 46.4 pCt. und 49.7 pCt.; der Gehalt an H zwischen 6.4 und 6.9 pCt. und an N zwischen 13.8 und 14.6 pCt. Es ergibt sich also, dass die ersten Fractionen ärmer an P und

reicher an C und N sind als die letzteren, während ihr Gehalt an H fast derselbe ist, woraus zu schliessen ist, dass der Gehalt an O von der ersten Fraction an grösser wird. Dieses Zunehmen steht mit dem Umstande, dass die letzteren Fractionen, da sie später durch Mineralsäuren verdrängt werden, einen schärfer ausgeprägten sauren Charakter haben, als die ersteren, vollkommen im Einklange.

Aus allen diesen Versuchsergebnissen könnte gefolgert werden, dass Nuclein kein chemisches Individuum vorstellt, wenn Miescher nicht beobachtet hätte, dass Nucleine in alkalischen Lösungen höchst unbeständig sind. Diese Beobachtung giebt Anlass zu der Vermuthung, der verschiedene Phosphorgehalt der einzelnen Fractionen rührt von einer stattgefundenen Zersetzung des Nucleins her. Um die Richtigkeit dieser Voraussetzung zu prüfen, wurde folgender Versuch veranstaltet. Eine abgewogene Quantität des Nucleins wurde in einprocentiger Natriumcarbonatlösung aufgelöst und ein Theil der Lösung sogleich mit überschüssiger Salzsäure, der andere aber erst nach 4 tägigen Stehenlassen der Lösung, unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen ausgefällt. Die Niederschläge wurden gewogen und erwiesen sich als gleich gross. Ebenso stellte es sich heraus, dass der Phosphorgehalt in den Niederschlägen derselbe bleibt, ob man das Nuclein sogleich, oder erst 8 Tage nach der Bereitung der Lösung ausfällt.

Die Zusammensetzung des Nucleins hängt auch von der Dauer der Behandlung des Caseins mit künstlichem Magensaft und von der Stärke desselben ab. So wurde in Fällen, als die Behandlung 1—4 Tage dauerte, Nucleinpräparate, welche 2—3 pCt. P enthielten, und nach einer 25 tägigen Verdauung ein Präparat, dessen Phosphorgehalt = 4.37 pCt. war, erhalten.

Die Isolirung der einzelnen chemischen Individuen, welche in dem Nuclein enthalten sind, mit Hilfe des fractionirten Ausfüllens gelang nicht aus folgenden Ursachen: 1) Die Ausbeute des Nucleins ist sehr gering, so wurde von dem soeben erwähnten Präparate, welches 4.37 pCt P enthielt, nur 0.5 Gr. aus 300 Gr. Casein erhalten; 2) die Lösung des Nucleins in Natriumcarbonat erleidet eine Veränderung, wodurch die Fähigkeit — durch Säuren ausgefällt zu werden — eingebüsst wird; 3) das Fractioniren scheint die in dem Nuclein enthaltenen, chemischen Verbindungen höchst unvollkommen von einander zu trennen. Die Reinigung vermittelst des Magensaftes kann auch nicht verwendet werden, da Nuclein von demselben zwar schwerer als Casein aufgenommen wird, aber in ihm durchaus nicht vollkommen unlöslich ist. Versuche, das Nuclein auf anderen Wegen rein zu gewinnen, schlugen bis jetzt fehl.

Nuclein hat einen deutlich ausgeprägten sauren Charakter; es röthet Lakmus, zersetzt unter merklicher Kohlensäureentwicklung

Natriumcarbonatlösungen und verdrängt sogar  $C_2H_4O_2$  aus Natriumacetat, was daraus zu ersehen ist, dass eine Lösung des Nucleins in diesem Salze einen deutlichen Geruch nach  $C_2H_4O_2$  entwickelt. Eine solche Lösung giebt Niederschläge mit den Zink-, Kupfer- und Bleisalzen; charakteristisch ist die Bleiverbindung des Nucleins. Wird zu einer Lösung des Nucleins in Natriumacetat eine Lösung des neutralen essigsauren Bleis hinzugesetzt, so fällt ein weisser, körniger Niederschlag aus, welcher sich gut auf dem Gefässboden absetzt, leicht durch Decantation sich auswaschen lässt und leicht filtrirbar ist. Die Ausscheidung ist jedoch keine vollkommene; selbst durch überschüssiges Bleiacetat wird nicht alles Nuclein ausgefällt. Beim Glühen hinterlässt diese Verbindung orthophosphorsaures Blei, dem kein freies Bleioxyd beigemischt ist und welches den gesammten Phosphorgehalt des Nucleins repräsentirt, weshalb letzterer auf diesem Wege auffindig gemacht werden kann. Wird aber eine Lösung des Nucleins in Natriumacetat fractionsweise mit nichtüberschüssigem Bleiacetat behandelt, so werden Niederschläge erhalten, deren Bleigehalt verschieden ist. — Zum Schluss mag noch erwähnt werden, dass Hr. Luba win auch die Einwirkung verschiedener anderer Reagentien auf das Nuclein studirt hat.

Hr. Flawitzky erhielt aus Isopropyläthylglycol, durch Wasserabspaltung mittelst  $ZnCl_2$  und  $P_2O_5$ , Valeral und Methylisopropylketon. Das dreifachmethylirte Aethylglycol (Siedep.  $178-179^\circ$ ) geht unter dem Einflusse von  $P_2O_5$  in Methylisopropylketon über und wird durch  $K_2Cr_2O_7$  und  $SO_4H_2$  zu Aceton und Essigsäure oxydirt. Hr. Flawitzky ist der Meinung, dass alle primär-secundären Glycole durch Wasserverlust in Gemenge von Ketonen und Aldehyden umgewandelt werden und beabsichtigt die Richtigkeit dieser Vermuthung an dem Verhalten des Propylglycols zu prüfen.

In Gemeinschaft mit Hrn. Kriloff fand derselbe Chemiker, dass Isopropylacetylen (Siedep.  $28-30^\circ$ ) durch  $K_2Cr_2O_7$  und  $SO_4H_2$  zu Aceton, Essigsäure und Isobuttersäure oxydirt wird. Der besagte Kohlenwasserstoff giebt mit Schwefelsäure (spec. Gew. 1.65) Methylisopropylketon und hochsiedende Produkte, deren Untersuchung noch im Gange ist.

Hr. Barsilowsky hat durch Reduction einer alkoholischen Lösung des m-Nitrotoluols, mittelst Natriumamalgam oder Zinkstaub und  $KHO$  das bis jetzt unbekannt gewesene m-Azotoluol  $C_{11}H_{14}N_2$  hergestellt. Die Verbindung schmilzt bei  $54^\circ$  und scheidet sich aus einer weingeistigen Lösung in prachtvollen, orange-farbenen, grossen Krystallen, welche denjenigen des Azobenzols sehr ähnlich sind, aus.

Hr. Menschutkin berichtet über Aetherification tertiärer Alkohole.

Hr. Wreden bespricht die letzte Abhandlung des Hrn. Berthelot, welche die Hydrogenisation des Benzols betrifft, und hält seine Behauptung, hinsichtlich der Unfähigkeit aromatischer Verbindungen mehr als 6 H zu addiren, aufrecht.

566. R. Gerstl, aus London, den 1. Januar.

In der Sitzung vom 6. v. M. der Chemischen Gesellschaft liefen die folgenden Mittheilungen ein:

„Gallium“. In Abwesenheit Prof. Odling's, der über dieses Element einen mit theoretischen Betrachtungen verknüpften Vortrag zu geben beabsichtigt hatte, zeigte Herr W. W. Fisher ein Schrotkorn des neuen Metalles <sup>1)</sup> vor und beschrieb in Kurzem seine Gewinnung und Haupteigenschaften. Mehr hierüber wäre nur Wiederholung dessen, was in diesen Blättern durch die Correspondenz aus Paris schon lange vorher bekannt geworden ist.

„Nitrification“, von R. Warrington. Der Ausgangspunkt dieser, in dem berühmten landwirthschaftlichen Laboratorium von Rothamsted vollführten Experimente war jene Untersuchung von Schloesing und Müntz <sup>2)</sup>, in welcher sie nachwiesen, dass beim Filtriren von Cloakenflüssigkeit durch 1 Meter tiefe Schicht von Sand und Kalkstein, das Filtrat nach 20 Tagen kein Ammoniak, sondern Nitrate enthielt, und dass bei Gegenwart von Chloroform diese Umwandlung nicht statthat. Vorher schon hatte Müntz gezeigt, dass die Thätigkeit organisirter Fermente durch Chloroform eingestellt wird, und dies, im Verein mit den eben erwähnten Versuchen, veranlasste die Beiden zur Schlussfolgerung, dass die Nitrification alkalischer Abflusswässer nicht einfach der Berührung mit dem atmosphärischen Sauerstoff, sondern der Gegenwart organisirter Gährkörper zuzuschreiben wäre <sup>3)</sup>.

Die Richtigkeit dieser Folgerung zu prüfen, unternahm Herr Warrington die folgenden Experimente. Vier Glasröhren wurden jede mit 100 Gramm feuchter Gartenerde gefüllt; durch die erste Röhre wurde nur Luft aspirirt, durch die zweite Luft, welche mit Carbonsäure geschwängert war, durch die dritte solche, die Dämpfe von Schwefelkohlenstoff enthielt, und durch die vierte mit Chloroformdunst vermengte Luft. Zwei Serien von Experimenten, bezüglich 39 und 46 Tage dauernd, wurden angestellt; am Ende einer jeden wurden die vorhandenen Nitrate bestimmt und mit dem in der ursprünglichen Bodenart gegenwärtigen verglichen. Das Ergebniss der Parallelver-

<sup>1)</sup> Es war Herrn Lecoq de Boisbaudran's Originalstück, das er freundlichst der hiesigen Chemischen Gesellschaft zur Besichtigung übersandte.

<sup>2)</sup> Compt. rend. LXXXIV, 301.

<sup>3)</sup> Compt. rend. LXXX, 1260.

suche war der folgende Gehalt von Stickstoff in Gestalt von Nitrat und Nitrit in 1000000 Theilen lufttrocknen Bodens:

	I. Serie.	II. Serie.
Ursprüngliche Bodenart . . . . .	6.12	8.91
Boden durchzogen von Luft . . . . .	40.87	50.86
- - - - - und Carbolsäure . . . . .	17.20	40.77
- - - - - Schwefelkohlenstoff . . . . .	6.70	9.75
- - - - - Chloroform . . . . .	9.48	7.86.

Die Beobachtung von Schloesing und Müntz mit Bezug auf Chloroform ist somit ganz richtig. Schwefelkohlenstoff ist ebenso wirksam, während Carbolsäure scheinbar nur geringe Wirkung besitzt; allein diese sonderbare Erscheinung erklärte sich durch den Umstand, dass die Säure in dem obern Theile der Erdschicht zurückgehalten wird, so dass die Nitrification im untern Theile vorwärts geht.

Auf diese Weise wurde die negative Seite der Frage bestimmt. Um die positive Seite zu prüfen, d. h. um zu erfahren, ob ammonhaltige Flüssigkeiten durch Einführung von Fermentsaamen nitrificirt würden, hat Verfasser vier Fläschchen je mit 500 CC. einer dünnen, 20 pCt. Stickstoff auf 1000000 Flüssigkeit enthaltende Salmiaklösung, der etwas Kaliphosphat und Kalkcarbonat zugesetzt werden, gefüllt, und zwei derselben im Lichte stehen gelassen, die übrigen zwei in einem dunklen Kasten gesperrt. Zu einer Flasche des ersten und einer des zweiten Flaschenpaares wurde eine kleine Menge einer etwas Mycelium enthaltenden Bodenart zugesetzt; nach kurzer Zeit schon war alles Ammoniak in der dunkel gehaltenen Flasche verschwunden, während der Inhalt der im Lichte verbliebenen sich unverändert zeigte. Die nitrificirte Flüssigkeit wurde demnächst zum Befruchten der andern zwei Flaschen — eine im Dunklen, eine im Licht — welche den ganzen Sommer über unverändert geblieben waren, benützt; hier trat ebenfalls Nitrification in der dunkel gehaltenen Flasche ein, nicht aber in der andern.

Somit sind die Behauptungen von Schloesing und Müntz auch nach dieser Seite hin bestätigt, mit dem Zusatze, dass Nitrification nur bei Anwesenheit von Licht stattfindet. Aus Allem schliesst Hr. Warrington, dass, ähnlich der Ueberführung von Alkohol in Essigsäure durch *Mycoderma aceti*, Nitrification im Boden der Wirksamkeit eines eigenthümlichen *Mycoderms* zuzuschreiben ist.

„Analyse von Trinkwässern,“ von E. J. Mills. Comparative Betrachtungen über einige der in England üblichen Methoden für Wasseranalyse und Hinweis auf einige constante Proportionen zwischen organischem Kohlenstoff und organischem Stickstoff.

„Einige Abkömmlinge von Allylacetone,“ von J. R. Crow. Nach Zeidler's Methode dargestelltes Allylacetone wurde mit Aether vermischt und unter sorgfältigem Abkühlen der Mischung mit Natrium

behandelt. Die ätherische Lösung ward destillirt, und der nachher bei 135—440° übergehende Rückstand rectificirt. Die Analyse der gereinigten, bei 138—139° siedenden Substanz ergab die Formel  $C_8H_{12}O$ . Die Essigsäureverbindung dieses Homologs des Allylalkohols ist eine farblose, bei 147—149° siedende Flüssigkeit. Ein nicht krystallisirbares, dickzähes Dibromid wurde gleichfalls dargestellt.

„Volumetrische Bestimmung des Wismuths,“ von M. M. P. Muir. Das Verfahren stützt sich auf die von Jonchaz und Lenssen angegebene Reaction <sup>1)</sup>. Der Wismuth enthaltenden Lösung wird Lösung von Oxalsäure im Ueberschusse zugesetzt, der Niederschlag wird gesammelt, mit kochendem Wasser ausgewaschen, in dünner Salzsäure gelöst und mittelst Permanganat titrirt. Die zu titirende Lösung darf keine freie Salzsäure enthalten.

„Das Gas der Grotta del Cane bei Neapel,“ von T. G. Young. Es enthält 61.5 bis 71.0 pCt. Kohlensäure; der Rest besteht aus 20.25 pCt. Sauerstoff und 79.75 pCt. Stickstoff.

„Tetrabromzinn,“ von T. Carnelly und L. T. O'Shea. Durch Eintragen von Brom in geschmolzenes Zinn, unter geeigneter Vorsicht, wurde diese Verbindung erhalten. Sie destillirt ohne Zersetzung und erstarrt in der Kälte zu Krystallen.

Im Nachtrage zu meinem jüngsten Briefe sind die folgenden zwei Vorträge zu erwähnen:

Herr C. T. Kingzett machte eine Mittheilung über zwei neue Fettsäuren, die er im Gange einer Untersuchung über Cacaobutter aufgefunden. Die bei 30° schmelzende Butter wurde verseift, mittelst Schwefel- oder Salzsäure zersetzt und das Zersetzungsprodukt aus Alkohol fractionell unkrystallisirt. Es schieden sich zwei krystallinische Verbindungen ab, deren Analyse, sowie die Analyse ihrer Salze zu den Formeln  $C_{12}H_{24}O_2$  und  $C_{64}H_{128}O_2$  führte. Die erstere ist die Formel der Lorbeersäure, allein diese schmilzt bei 43°, während der Schmelzpunkt der neuen Säure 57.5° ist. Die in der Reihe höher stehende, vom Verfasser „Theobromsäure“ genannte Säure schmilzt bei 72.2°, destillirt bei höherer Temperatur, scheinbar ohne Zersetzung, und ist ziemlich electrisch, welche Eigenschaft ihr Silbersalz in besonders hohem Grade besitzt.

M. M. P. Muir's Untersuchung über „Einfluss von Zeit und Masse in chemischen Reactionen“ ist auf eine von Hrn. Gladstone bei früherer Gelegenheit ausgesprochene Ansicht gegründet. Verfasser hat Lösungen von Natron- oder Kalicarbonat und Chlorcalcium mit einander vermischt und den sich in bestimmten Zeiträumen ergebenden Niederschlag gemessen. Er fand, dass der grösste Theil des Umtausches in den ersten 5 Minuten vor sich geht; mit vorrückenden

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. CV, 245.



Zeiträumen wird die Einwirkung schwächer und schwächer. Der Einfluss von Masse zeigte sich in einem Versuche, wo viermal so viel Carbonat genommen wurde als für die Gleichung



ist; die Reaction war in 5 Minuten vollendet, während wenn die beiden Salze in äquivalenten Mengen genommen wurden, ihre gegenseitige Einwirkung selbst nach 46 Stunden noch nicht zu Ende gebracht war. Für gleiche Perioden liefert das Kalisalz mehr kohlen-sauren Kalk als das Natronsalz. Erhöhung der Temperatur führt zu vermehrter, Verdünnung der Lösungen zu verminderter Abscheidung von Calciumcarbonat. Es wurden auch Versuche mit Lösungen von Gyps und Kochsalz angestellt, und die Resultate hier, sowie in den vorerwähnten Experimenten sind graphisch durch Curven versinnlicht.

Die „Times“ von heute Morgen hat ein Telegramm aus Paris worin es heisst, dass es Cailletet gelungen ist Wasserstoff, Stickstoff und atmosphärische Luft flüssig zu machen. Einige Tage früher hat Professor Tyndall aus Genf die Nachricht erhalten, dass R. Pictet den Sauerstoff bei  $-100^\circ$  und unter 300 Atmosphären Druck zu einer Flüssigkeit comprimirt hat.

**567. R. Gerstl: Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.**

**3844. W. P. Tilton, New-York. (W. G. Tilton, New-York.)**  
„Künstliche Kohlen zum Raffiniren von Zucker u. s. w.“

Datirt 4. October 1876.

Ziegelstücke, gebrannter Thon oder sonst ein poröses Material wird mit Theer imprägnirt und in geschlossenen Retorten auf Rothgluth erhitzt.

**3894. Young, Neilson und Young, Cliggen, Schottl. „Destillation von Kohlenwasserstoffen aus bituminösen Substanzen“.**

Datirt 9. October 1876.

Verbesserungen im mechanischen Theile des unter 2497/1872 patentirten Verfahrens<sup>1)</sup>.

**3896. F. Wirth, Frankfurt a. M. (F. V. Kallab, Wiese, Oesterr.)**  
„Bleichen von Thierfasern“.

Datirt 9. October 1876.

Das zu bleichende Material wird, nach vorangegangenem Reinigen von Fett, Gummi u. dergl. in einer mit Essigsäure versetzten wässerigen Lösung von zweifach schwefligsaurem Natron 24—48 Stunden lang liegen gelassen. Auf je ein Liter der 1—4° B. starken Lösung nimmt man 5—20 Cc. Essigsäure von 50°. Waschen, erst in schwacher Sodalösung, dann in reinem Wasser und schliesslich Trocknen bei 30—35° C. vollenden den Process.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 658.

## 3952. Jones und Jones, Widdlesbrough, Engl. „Eisen und Stahlraffination“.

Datirt 12. October 1876.

Das Wesentliche im Patente ist der Puddelapparat, der nach Belieben vertical oder horizontal gestellt, und von einem Orte nach dem andern versetzt werden kann.

## 3992. Claus und Lowndes, London. „Concentrirte Wasserglaslösung“.

Datirt 16. October 1876.

Die Verwendung von Wasserglas zum Reinigen von Wäsche u. s. w. war bisher eine beschränkte, in Folge der Abwesenheit einer geeigneten Form desselben. Im flüssigen Zustande erfordert es Flaschen, Kannen und dergl. für seine Verpackung, was den Verkaufspreis zu hoch stellte; im trocknen Zustande ist das Silicat schwer löslich. Dem gegenwärtig beschriebenen Verfahren zufolge wird die Lösung durch sorgfältiges Eindampfen in flachen Pfannen, unter Umrühren, zu einer Gallerte verdampft, die sich in Papier verpacken lässt. Ziunfolie ist übrigens besser, um dem allmäligen Trocknen vorzubeugen.

## 3994. C. Grüneberg, London. (C. Schönrock, Brüssel.) „Feuerlösch-Composition“.

Datirt 16. October 1876.

Eine aus

20 Theilen	chlorsaurem Kali,
10 -	Colophon,
50 -	Kalialpeter,
50 -	Schwefel,
1 -	Manganperoxyd,

bestehende Mischung wird in Büchsen verpackt und mittelst einer Zündschnur in Brand gesetzt, in den Raum geworfen, wo ein Feuer zu ersticken ist.

## 4005. J. Baur, Brooklyn, V.-St. „Stahlfabrikation“.

Datirt 17. October 1876.

## 4048. G. E. Davis, Runcorn und J. B. Aitken, Manchester. „Behandlung natürlicher Phosphate“.

Datirt 19. October 1876.

Das zerkleinerte Mineral wird mit einem Silicat und Glaubersalz vermengt geblüht und das erhaltene Produkt laugt man aus.

## 4075. G. Faltnejeim, Stockholm. „Sprengmittel“.

Datirt 21. October 1876.

Nitroglycerin . . . . .	45—75 Theile,
Holzkohle . . . . .	15—30 -
Kalinitrat oder -chlorat . . . .	5—25 -
Irgend ein Carbonat . . . . .	$\frac{1}{2}$ — 5 -
Neutrales Bindemittel . . . . .	$\frac{1}{2}$ — 5 -

## 4111. J. H. Johnson, London. (L. E. Schmalz, Bern, Schweiz und E. A. Corbin, Philadelphia, V.-St.) „Eindampfen von Syrup“.

Datirt 24. October 1876.

Nachdem der Syrup in üblicher Weise bis auf 80—86° B. concentrirt worden, wird er in revolvirenden, mit Dampf geheizten Trommeln bis zur Krystallisationsdicke eingedampft.

## 4164. A. M. Clark, London. (E. Carré, Paris.) „Eismaschine“.

Datirt 26. October 1876.

Das Princip der Carré'schen Methode, Eis zu erzeugen, ist zu wohl bekannt, um einer Beschreibung zu bedürfen.

4318. E. Gaudechaux-Picard, Paris. „Trennung von Thier- und Pflanzenfaser in gemischten Geweben“.

Datirt 8. November 1876.

Behandlung mit trockenem Salzsäuregas und nachheriges Waschen löst alle Pflanzenfaser, wie Baumwolle u. s. w. aus und lässt Seide und Schafwolle unversehrt zurück.

4362. Powell und Atkins, Liverpool. „Darstellung von unterschwefligsaurem Natron“.

Datirt 11. November 1876.

Schwefelnatriumlösung wird mit Schwefligsäuregas behandelt. Die Operation wird in mit Coaks gefüllten, verticalen Schächten, in denen die Lösung herabfließt, während das Gas aufsteigt, ausgeführt.

4420. G. W. v. Navrocki, Berlin. (E. Körting, Hannover.) „Zuckerrefination“.

Datirt 15. November 1876.

Um die Zuckerkrystalle vollständig von anhängendem Syrup zu befreien, wird in die Centrifugmaschine ein aus Wasser und Luft bestehendes Gemenge eingeführt. Die Luft passirt vorher ein kammerartiges Gehäuse, in dem sie Staub u. s. w. absetzt. Durch sorgfältiges Reguliren des einströmenden Gemenges kann theilweises Lösen des Zuckers verhindert werden.

4433. A. M. Clark, London. (Geistodt und Plicque, Paris.) „Entfärben und Reinigen von Zuckersäften“.

Datirt 16. November 1876.

Den zu reinigenden Säften wird eine concentrirte wässrige Lösung von Thonerdebaryt ( $Al_2O_3, BaO$ ) in wechselnden Mengenverhältnissen zugesetzt. Thonerdebaryt wird durch Calciniren von Bauxit mit kohlen-saurem Baryt dargestellt. Es fallen nach der Behandlung nieder: Thonerdehydrat mit den färbenden organischen Körpern und die Barytsalze von Schwefel-, Kohlen-, Phosphor-, Oxal-, Aepfel- und Pectinsäure. Man lässt absetzen, filtrirt und concentrirt das Filtrat wie üblich. Die Behandlung mit Kohle, Kalk und Kohlensäure ist unnöthig.

4483. Graf T. de Dienheim-Brochocki, Boulogne sur Seine. „Bleichmittel“.

Datirt 20. November 1876.

Aetzalkalilösung wird mit Chlorgas gesättigt; die Lösung muss ganz kalt gehalten werden. Nach 24 Stunden krystallisirt ein Produkt aus, das, in Wasser gelöst, ein höchst kräftiges Bleichmittel abgiebt.

4499. J. Ledger, London. (A. Jullien, Terre Noir La Voulte et Besseges, Frankr.) „Gussstahlfabrikation“.

Datirt 21. November 1876.

Die Eigenthümlichkeit des Verfahrens ist der Zusatz wechselnder Mengen von Mangan und Silicium.

4539. E. A. Wilde, London. „Gewinnung von Aluminium“.

Datirt 22. November 1876.

Alaun wird mit Blei und einem Flussmittel ausgeschmolzen und aus der resultirenden Legirung wird das Aluminium in üblicher Weise abgeschieden.

4553. E. Schering, Berlin. „Darstellung von Salicylsäure“.

Datirt 24. November 1876.

Eigenthümlich construirter Apparat, in dem die Kohlensäure unter vermehrtem Druck zur Verwendung kommt.

## 4568. E. Judson, San Francisco, V.-St. „Sprengmittel“.

Datirt 26. November 1876.

Nitroglycerin, als Basis, wird mit Schwefel, Asphalt, Kohle und Natronsalpeter in variablen Proportionen vermengt.

## 4573. C. Rands, London. „Verbesserung in alkoholischer Gährung“.

Datirt 26. November 1876.

Der in Gährung zu setzenden Flüssigkeit wird Ammonphosphat zugesetzt, um einer möglichen Essigbildung vorzubeugen.

## 4670. W. E. Everitt, Birmingham. „Härten von Kupfer“.

Datirt 2. December 1876.

Zusatz von Mangan soll dem Kupfer, sowie Legirungen desselben, ziemliche Härte verleihen. Auf 100 Theile Kupfer werden 6 Theile Manganperoxyd gewonnen.

## 4839. Gérard, Willm und Bonchardat, Paris. „Farbstoffe“.

Datirt 14. December 1876.

Resorcin wird mit Phtalsäure — 22 Theile mit 15 Theilen — auf 200° C. erhitzt. Das Produkt wird in einer alkalischen Lösung gelöst, hierin mit einem Hyposulfit und freiem Chlor behandelt, die Lösung nachher angesäuert und vom entstandenen Niederschlag filtrirt. Der so gewonnene, „gelbes Aureosin“, benannte Körper erscheint in alkalischer Lösung gelbgrün im reflectirten, rosenfarbig im durchgelassenen Lichte. Beim Substituiren von Hypobromit oder Hypojodit für die analoge Chlorverbindung wird „rothes Aureosin“ erhalten.

Aus den genannten neuen Farbstoffen entstehen durch Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure und Niederschlagen des in Lösung befindlichen Oxydationsproduktes gelbes und rothes „Rubeosin“.

Behandlung der Methyl-, Aethyl- und Amylderivate der Resorcins mit alkalischen Hypochloriten u. s. w. liefert eine Reihe weiterer Nuancen.

Weitere Phenol-Quellen für Farbstoffe werden angegeben, allein der grösste Theil der Specification ist sehr undeutlich abgefasst.

## 4912. W. V. Wilson, London. „Anilinfarben“.

Datirt 20. December 1876.

Es handelt sich eigentlich nur um die Reinigung des rohen Rosanilins und wird dies durch Alkalischemachen des Rohmaterials und Digeriren mit Benzol bewerkstelligt. Der Kohlenwasserstoff nimmt Chrysanilin und Chrysotoluidin fort.

## 4923. A. M. Clark, London. (Prof. J. Raulin, Lyons.) „Reinigen von Wolle“.

Datirt 20. December 1876.

Die Wolle wird sehr dicht im Cylinder gepackt und mit Wasserdampf, heisser Luft u. s. w. behandelt.

## 5055. W. E. Gedge, London. (L. Hiernaux, Vilvorde, Belg.) „Gewinnung von Aminen aus Theer“.

Datirt 30. December 1876. P. P.

**568. Titelfübersicht der in den neuesten Zeitschriften  
veröffentlichten chemischen Aufsätze.**

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

Jahrgang 1877 (No. 41—44).

- Hartmann, Eisenindustrie der südlichen amerikanischen Staaten Kentucky, Tennessee, North-Carolina, Alabama, Georgia.
- Kanonengießerei zu Elswick in England.
- Köhler, die Steinkohlenformation in Nordspanien.
- Hauch, Verröstung der Kiesschiele in Haufen.
- Bell, Ausscheidung von Kohlenstoff, Silicium, Schwefel und Phosphor im Frischfeuer, Puddel- und Bessemerofen.
- Meteorologische und magnetische Beobachtungen im Monat September zu Clausthal.
- Thum, Zinkgewinnung in Schachtöfen.
- Egleston, Kupferverblaseofen auf den Boston- und Colorado-Schmelzwerken.
- Sandberger, zur Theorie der Bildung der Erzgänge.
- Le Nove Foster, Unfälle beim Sprengen mit Dynamit.
- Simmersbach, ein übrig gebliebenes Salzmonopol.
- Notizen, Gerland, Heizwerth von Braunkohlen. Analysen von Bessemerstahl.
- Frühling und Schulz, Zusammensetzung von Schöninger Braunkohlen.
- Feller, die Gase des Hohofens und der Generatoren. Darstellung von hochmanganhaltigem Spiegeleisen. Taylor's Maschine zum Beizen von Eisenblech vor dem Verzinnen. Brandt's Tunnelbohrer. Nickelanoden. Stand der Arbeiten an der St. Gotthardbahn. Jacob Nöggerath †. Siemens' directer Eisenprozess zu Towcester. Vogel's Taschenspectroskop. Chwoison, über die Wirkung des Ausglühens auf den galvanischen Widerstand harter Drähte.
- Weinlig, Phosphorgehalt in Eisenhohofenschlacken. Pulsometer. Davey's Wassersäulenmaschine und Pumpe. Root's Gebläse als Grubventilator. Frankreich's Produktion. Schaal, gesundheitsschädliche Einflüsse in Fabriken und speciell in einzelnen Zweigen der Industrie, sowie deren Bekämpfung. Daelen's Plaurost mit Windkühlung. Krug, Zink gegen Kesselstein. Pichler, Quecksilberofen zu St. Annathal in Krain. Dynamit und Sebastin. Glaser, über das Zeitgemässe von Normalien für Herstellung, Abnahme und Garantie der Eisenbahnschienen. Lunge, Denitrirung von nitroser Schwefelsäure durch schweflige Säure. Teichmann, Verdampfungsversuche mit einem Ten-Brink-Dampfkessel. Stabeisenscheere der Berliner Werkzeugmaschinenfabrik. Luft-compressionsmaschine von Robey et Co. Elektrische Beleuchtung der Hütten-Etablissements, Fabriken etc. Neue Spitzhacken. Stollenförderung mit Locomotiven. Doppel-Wasserstandsgläser von Schüffer und Budenberg. Speiseruf, System Henyon. Schiessbaumwollenwirkung. Aufhebung des Zehntens beim schwedischen Bergwerksbetriebe.
- Correspondenzen. Hepp, über die Ausstellung der Produkte des Westfälischen Steinkohlenbergbaues in Hamburg.
- Besprechungen. Serlo, Leitfaden der Bergbaukunde. Landauer, systematischer Gang der Löthrohranalyse. Schotte, zur Auffassung und Bedeutung der Geschichte des Maschinen-Baues. Stölzel's Metallurgie. Voigt, Export-handbuch für das deutsche Reich. Krause, chemische Tabellen. Mosler, Kupferbergbau am Obersee. Schall, das Arbeiter-Quartier in Mühlhausen.
- Inhaltsangaben. Annales des mines. Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preussischen Staate. Zeitschrift des Königl. Preuss. statistischen Büreaus. Jahrbuch des Bergwesens in Niederländisch-Ostindien. Groth, Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie. Journal of the Iron and Steel Institute.

(No. 45—48).

- Sandberger, zur Theorie der Bildung der Erzgänge.
- Beco, Zinkgewinnung in den Vereinigten Staaten von Amerika.
- Kegel, Beitrag zur Kenntniss der Neudorf-Harzeröder Gänge (Ostharz).

- Hausse, über trigonometrisches Höhen- und Längenmessen.  
 Tappe, der Bergbau und Mineralreichthum Algeriens.  
 Landerer, Mittheilungen aus Griechenland.  
 Gautier, Zusatz von Mangan-Silicium-Legirungen bei Stahlgüssen.  
 Meteorologische und magnetische Beobachtungen zu Clausthal im Monat October.  
 Hartmann, Eisenindustrie in den Südstaaten Nordamerikas.  
 Notizen. Glaser, über vergleichende Qualitätsuntersuchungen rheinischer, westphälischer und ausländischer Giesseirohseisensorten. Fischer, Bericht über die Ausstellung von Heizungs- und Lüftungsanlagen in Cassel. Woodward's Maschine zur Herstellung von Schlackensteinen. Fischer, über Bohlig's Magnesiapräparat zur Reinigung des Kesselspeisewassers. Neuere Zerkleinerungsmaschinen von Renette, Brückner und Vapart. Gasfeuerung von Müller-Fichet. v. Tunner, über Festigkeit der Stahlgüsse. Gumbel, die Montanindustrie Japans. Das Grubentelephon. Wedding, Eisen und Phosphor. Horstmann, über die relative Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Wasserstoff und Kohlenoxyd. Production in Schweden. Barnes, Herstellungskosten der Siemensöfen. Casson-Dormoys' Puddelöfen. Perrey, über Braunsteinproben. Kirk, homogenes Eisen. Böhmens Montanproduktion.  
 Besprechungen. Glaser, Annalen für Gewerbe und Bauwesen. v. Kerpely, Ungarns Eisenerze und Eisenhütten-Erzeugnisse. Ferrini, Technologie der Wärme. v. Biedermann, Göthe und das sächsische Erzgebirge. Reichel, die Sicherung von Leben und Gesundheit im Fabrik- und Gewerbe-Betriebe auf der Brüsseler Ausstellung. Röhrig, Uebernahme und Lieferung von Eisenmaterialien. Ledebur, die Verarbeitung der Metalle auf mechanischem Wege. Gretschel und Wunder, Jahrbuch der Erfindungen.  
 Inhaltsangaben. Zeitschrift des Berg- und Hüttenm.-Vereins für Steyermark und Kärnten. v. Hauer's Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch der k. k. Bergakademie zu Leoben und Pribram, und der k. ungar. Bergakademie zu Schemnitz. Annales des mines. Zeitschr. f. das Preuss. Berg-, Hütten- und Salinenwesen.  
 (No. 49 — 52).  
 Mittheilungen aus den Verhandlungen des Bergmännischen Vereins in Freiberg.  
 v. Groddeck, Vorkommen von Gold-, Kupfer- und Bleierzen in der Provinz Rio Grande do Sul in Brasilien.  
 Bell's artikulirendes Telephon.  
 Hartmann, Eisenindustrie in den Südstaaten Nordamerikas.  
 Stöckmann, Darstellung des Ferromangans im Hohofen.  
 Tappe, der Bergbau und der Mineralreichthum Algeriens.  
 Meteorologische und magnetische Beobachtungen zu Clausthal im Monat November.  
 Kollmann, photometrische Temperaturbestimmungen.  
 Notizen. Goldgewinnung auf dem Port Philipp- und Co.-Werken zu Clunes, Provinz Otago. Pressungsverluste in Luftleitungen bei Hohöfen. Schwarz, Blei von Raibl. Krafft u. Laure's, Methode der Stahlbereitung. Lunge und Salathe, über Bildung von Schwefelsäureanhydrid beim Rösten von Schwefelkies. Johnson, Behandlung noucaledonischer Nickelerze. Tols, Chrombergbau bei Altorsova im Banat. Hornbostel, sauerstoffreiche Luft für hüttenmännische Zwecke. Ellis' Gebläse. Lütticher Zinkofen mit Gasfeuerung. Grubentelephon. Zinkactiengesellschaft in Livland. Schlackenwolle zur Umhüllung von Dampfrohrleitungen. v. Tunner, englische Schlackenindustrie. Blair, Bestimmung von Aluminium und Chrom im Stahl. Kröncke's Silberextraction. Schwefelsäurefabrikation. Bleivergiftung. Nordamerikanische Bessemerindustrie. Schramm, Planroste für Brennmaterialklein. Pütsch's Wechselventil für Regenerativöfen. Geologische Untersuchungen Schwedens.  
 Besprechungen. Winkler, Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase. v. Dechen, zum Andenken an Jacob Nöggerath. Fromme's montanistischer Kalender für Oesterreich-Ungarn 1878. Kuntze, die Schutzmittel der Pflanzen gegen Thiere und Wetterungunst und die Frage vom salzfreien Urmeere. Fink, Theorie und Construction der Brunnenanlagen.

Kolben- und Centrifugalpumpen etc. Völkner's Indicator. Bädcker's Berg- und Hüttenkalender. Rühmann's allgemeine Maschinenlehre. Heil, wichtige Kleinkraftmaschinen.  
 Referate. Berggeist.  
 Inhaltsangaben. Zeitschrift des Berg- und Hüttenm. Vereins für Steyermark und Kärnten. Stummer's Ingenieur.

## General-Versammlung vom 21. December 1877.

Vorsitzender: Herr A. W. Hofmann, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende glaubt die Versammlung am heutigen Abend in gehobener Stimmung begrüßen zu dürfen, da die deutsche chemische Gesellschaft am Schlusse des ersten Jahrzehends ihres Bestehens angelangt sei. Die Mitglieder könnten mit Genugthuung auf die durchmessene Bahn zurückblicken. Die Geburtswehen und die Gefahren der ersten Kindheitsperiode lägen hinter uns, aber auch an Arbeit sei bereits Erhebliches geleistet worden und der Arbeitsleistung entsprechend habe sich die Theilnahme an der Gesellschaft gesteigert, andererseits wachse mit der Vergrößerung der Mitgliederzahl auch die Leistungsfähigkeit, da ja die Gesellschaft in jedem neu eintretenden Vereinigenossen einen neuen Mitarbeiter gewinne.

Die statistischen Zusammenstellung, welche er den HHrn. Secretären verdankt, liefert ein anschauliches Bild von der Entfaltung der Gesellschaft.

### Personal-Bestand der deutschen chemischen Gesellschaft in den ersten 10 Jahren ihres Bestehens.

Jahr	einheimische Mitglieder	auswärtige Mitglieder	Summe	Jahressunahme
1868	122	135	257	—
1869	137	271	408	151
1870	148	469	617	209
1871	136	584	720	103
1872	138	684	822	102
1873	153	862	1019	197
1874	153	1011	1177	158
1875	171	1190	1373	196
1876	192	1406	1598	225
1877	206	1608	1827	229.

Diese Zahlen bedürften keines Commentars; er wolle nur bemerken, dass eine Gesellschaft, welcher im zehnten Jahre ihres Bestehens eine grössere Anzahl von Mitgliedern beigetreten sei, als in

irgend einem der früheren Jahre, wohl nicht ganz hinter ihrer Aufgabe zurückgeblieben sein könne.

Auch die folgende Zusammenstellung, welche die Zahl der Mittheilungen und die Seitenzahl der Berichte in den verschiedenen Jahren angebe, lasse die erwünschte Weiterentwicklung der Gesellschaft erkennen.

**Anzahl der an die deutsche chemische Gesellschaft gelangten Mittheilungen und Umfang ihrer Berichte in den ersten 10 Jahren ihres Bestehens.**

Jahrgang	Mittheilungen	Seiten
1868	97	282
1869	262	788
1870	277	1137
1871	288	1039
1872	303	1180
1873	420	1566
1874	516	1802
1875	488	1713
1876	517	1997
1877	568	2299
Summa	3726	13.803

Ueber die Finanzlage der Gesellschaft während des abgelaufenen Jahres würde der Hr. Schatzmeister später selbst berichten; an dieser Stelle aber wolle er eine Uebersicht der finanziellen Entwicklung der Gesellschaft seit ihrem Bestehen geben, welche ihm von dem Hrn. Schatzmeister eingehändigt worden sei.

**Finanzlage der deutschen chemischen Gesellschaft während der 10 ersten Jahre ihres Bestehens.**

Jahr	Einnahmen	Ausgaben (incl. Ausgaben für angekaufte Effecten)		Vermögens-Bestand		Summa
		Mk.	Mk.	baare Kasse	Effecten	
1868	3921.90	2157.10	1664.70	1500	3164.70	
1869	6742.20	6736.90	5.20	4931.80	4937.10	
1870	8626.20	6346.90	2279.30	3384.40	5663.70	
1871	13129.50	13097.40	32.50	2290.80	2323.30	
1872	11891.40	9228.20	2653.20	2290.80	4944.00	
1873	15872.30	13011.90	2860.40	2733.30	5593.70	
1874	19134.40	17064.90	2069.50	—	2069.50	
1875	28797.46	27080.85	1316.61	9279.25	10595.86	
1876	32078.09	31475.27	602.82	18584.55	19187.37	
1877	33372.35	28425.57	4946.78	17753.50	22700.28	



Aus dieser Zusammenstellung ergebe sich, dass die Gesellschaft gegenwärtig ein Vermögen von M. 22.700.28 besitze. Es dürfe jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass in dieser Vermögensangabe die Summe von M. 8250.00 mit einbegriffen sei, welche dem Verein durch einmalige Beitragszahlungen zugeflossen sei. Diese Summe könne mithin nicht angegriffen werden, allein die Differenz M. 22.700.28 M. = 8250.00 = 14.450.28 sei immer noch erheblich genug, um Ausgaben, welche der Gesellschaft durch irgend welche Zwischenfälle erwachsen könnten, zu decken. Er wolle bei dieser Gelegenheit nicht unterlassen auf das aus der gegebenen Zusammenstellung ersichtliche schnelle Anwachsen der Ausgaben der Gesellschaft aufmerksam zu machen. Obschon die Einnahmen zur Zeit noch immer einen Ueberschuss böten, so verdiene dieser Umstand doch ernste Beachtung. Die rasche Steigerung der Ausgaben sei ausschliesslich durch das unverhältnissmässige Anschwellen der „Berichte“ bedingt worden, deren Umfang in 10 Jahren von 282 auf mehr als 2000 Seiten gestiegen sei. Wie erfreulich eine solche Zunahme im Uebrigen sei, so würden der Fortdauer derselben gleichwohl in nicht ferner Zeit die Einnahmen der Gesellschaft nicht mehr gewachsen sein. Diese Frage sei bereits mehrfach von dem Vorstande in Erwägung gezogen worden; man habe vorgeschlagen, der Schwierigkeit entweder durch eine Erhöhung der Beiträge oder aber durch eine Beschränkung der Mittheilungen zu begegnen. Was den ersteren Modus anlangt, so verdiene bemerkt zu werden, dass die Mitglieder im deutschen Reich und in Oesterreich-Ungarn, welche bei einem Jahresbeitrage von 9 M. im Jahre 1868 den Bogen der „Berichte“ mit 50 Pf. bezahlten, heute mit einem Jahresbeitrage von 15 M. nicht mehr als 10 Pf. für den Bogen verausgaben. Die im Auslande wohnenden Mitglieder der Gesellschaft, deren Zahl sich auf 542 (excl. Oesterreich-Ungarn) beziffere, bezögen aber des höheren Portosatzes wegen den Bogen zu einem noch geringeren Preise. Die Ansichten seien gleichwohl noch getheilt, ob eine weitere Steigerung des jährlichen Beitrages im wahren Interesse der Gesellschaft liege oder ob es nicht zweckmässiger sei, die Mittheilungen von dem Jahrgang XI der Berichte an in einer oder der anderen Weise zu beschränken. Es werde Aufgabe des neuen Vorstandes sein, diese Frage zur Entscheidung zu bringen.

Aber wie immer diese Frage gelöst werden möge, die Gesellschaft habe allen Grund, sich der glücklichen Auspicien zu freuen, unter denen sie die Schwelle ihres zweiten Jahrzehends überschreite. Auch habe der Vorstand im Sinne der Mitglieder zu handeln geglaubt, als er auf den Vorschlag des Hrn. Lothar Meyer beschloss, diesen Uebertritt durch die Herausgabe eines möglichst vollständigen Registers über den Inhalt der ersten zehn Jahrgänge der „Berichte“ festlich zu begehen. Die Versammlung werde sich erinnern, dass der Vorstand eine Preisbewerbung um die Abfassung eines solchen Werkes erlassen

und dass nicht weniger als 29 Probearbeiten von Bewerbern um diesen Preis eingesandt worden seien. Eine aus den Herren A. Baeyer in München, A. Kekulé in Bonn, C. Liebermann in Berlin, Lothar Meyer in Tübingen und H. Wichelhaus in Berlin gebildete Beurtheilungs-Commission habe mit dankenswerther Bereitwilligkeit die nicht leichte Aufgabe übernommen, über die eingelaufenen Arbeiten Bericht zu erstatten und er habe jetzt das Vergnügen, der Versammlung den Inhalt eines Schreibens mitzutheilen, in welchem Hr. Loth. Meyer den Vorstand von dem Ergebniss der Beurtheilung der Arbeiten Seitens der Commission in Kenntniss gesetzt habe.

Tübingen, 18. Dec. 1877.

An

den Vorstand der deutschen chemischen Gesellschaft,  
zu Händen des Vice-Präsid. Hrn. Prof. Dr. C. Liebermann, Berlin.

Der Unterzeichnete beehrt sich dem Vorstand der deutschen chemischen Gesellschaft ergebenst anzuzeigen, dass die zur Beurtheilung der eingelaufenen Probearbeiten eingesetzte Commission einstimmig beschlossen hat, dem Hrn. Dr. C. Bischoff zu Berlin den Preis zuerkennen, und dass sie beantragt, der Vorstand der Gesellschaft wolle Hrn. Dr. Bischoff mit der Ausarbeitung des Registers beauftragen.

Er glaubt ferner noch hinzufügen zu sollen, dass nach Ansicht sämtlicher Preisrichter nächst der Bischoff'schen Arbeit die von Dr. Rud. Arendt in Leipzig die preiswürdigste ist, welche von einem der Commissionsmitglieder sogar jener gleich gestellt wird, und endlich dass die Arbeit des Dr. Gabriel in Berlin ebenfalls von allen Preisrichtern lobend anerkannt wird.

Ergebenst

Dr. Lothar Meyer.

Die Gesellschaft hat im Jahre 1877 eine Reihe schmerzlicher Verluste erlitten. Angemeldet bei dem Vorstande wurde der Tod von

Prof. A. Fleischer in Klausenburg,

Dr. A. Husemann in Meran,

Dr. G. Jüdel in Erlangen,

Fabrikdirector W. Knobloch in Warschau,

Prof. A. Oppenheim in Münster,

Mechaniker Jul. Schober in Berlin,

Prof. Franz Varrentrapp in Braunschweig.

Ein ausführlicher Nekrolog Varrentrapp's ist der Gesellschaft von Prof. Friedrich Knapp in Braunschweig zugegangen, welchem die Freunde des Verstorbenen die Photographie desselben haben beilegen wollen. Er ist, ebenso wie die von dem Vorsitzenden an die Versammlung gerichtete Gedächtnissrede auf Alphonse Oppenheim,

am Schlusse dieses Heftes mitgetheilt. Die beiliegende Photographie hat der Vorstand seinem langjährigen Mitgliede gewidmet.

Zu dem Wahlgeschäfte übergehend, theilt der Vorsitzende mit, dass ihm folgendes Schreiben des Präsidenten der Gesellschaft, Hrn. Friedrich Wöhler, zugegangen sei:

An

die Deutsche chemische Gesellschaft in Berlin.

Indem das Jahr seinem Schlusse naht, und ich im Begriff stehe, das mir für diesen Zeitraum übertragene Präsidium der deutschen chemischen Gesellschaft niederzulegen, erscheint es mir eine erfreuliche Pflicht, der verehrlichen Gesellschaft meinen innigen Dank auszudrücken für die hohe Auszeichnung, die sie mir durch Erwählung zu diesem Amte erwiesen, und für das Vertrauen, das sie in meine Theilnahme an den wichtigen Zwecken des Vereins gesetzt hat. Diese mir gewordene Anerkennung dessen, was ich in den Jahren der Kraft für die Wissenschaft zu leisten strebte, dieses Zeichen, von der gegenwärtigen, so unermülich thätigen Generation nicht vergessen zu sein, gereicht mir in den Jahren, von denen es heisst, dass sie uns nicht gefallen, zur erfreulichsten Genugthuung.

Möge die Theilnahme an dem fruchtbringenden Verein in stetem Wachsen bleiben und derselbe nach Vollendung seines zweiten Decenniums auf eine ähnlich erfolgreiche Wirksamkeit zurückblicken können, wie am Schlusse des ersten; dies wünscht von ganzem Herzen

Göttingen, 20. December 1877.

Ihr ergebener  
Wöhler.

Auf den Vorschlag des Hrn. Martius wird durch Acclamation beschlossen, den Brief des Präsidenten durch ein Dankes-Telegramm zu beantworten und der Vorsitzende mit der Absendung desselben betraut.

Die Versammlung ernennt zu Scrutatoren die HH. S. Gabriel, B. Genz, J. F. Holtz, M. Salzmann und schreitet aladann zur Wahl der Ehren-Mitglieder und der Beamten der Gesellschaft.

Es war bei dem Vorstande, den Bestimmungen der Statuten entsprechend, vor dem 15. October ein Wahlvorschlag eingelaufen, also lautend:

Die HHrn. B. Aronheim, A. Bannow, M. Berend, A. Berndsen, M. Conrad, E. Fischer, v. Gerichten, A. Geyger, P. Groth, Fr. Henneberg, E. Hepp, K. Heumann, J. v. Hörmann, A. W. Hofmann, J. Jobst, Ad. Lieben, C. A. Martius, V. v. Richter, E. Schering, Eug. Sell, F. Tiemann, H. Trommadorff, O. Wallach, E. Widmann und J. Wislicenus schagen vor:

die HH. H. Buff in Giessen, G. Kirchhoff in Berlin und J. Stenhouse in London zu Ehren-Mitgliedern der deutschen chemischen Gesellschaft, Hrn. A. Kekulé zum Präsidenten, die HHrn. E. Erlenmeyer und H. v. Fehling zu auswärtigen Vice-Präsidenten der Gesellschaft und die HHrn. L. v. Barth, R. Hasenclever, O. Hesse, P. W. Hofmann, W. Knop, H. Landolt, A. Michaelis und Th. Zincke zu auswärtigen Mitgliedern des Vorstandes zu wählen.

Die Präsenzliste der Versammlung zeigt, das 32 Mitglieder gegenwärtig sind.

Bei der Abstimmung über die Ehren-Mitglieder wurden 161 Stimmen auswärtiger und 26 Stimmen einheimischer Mitglieder, mithin 187 Stimmen abgegeben.

Es wurden die Herren:

H. Buff. . . . mit 186 Stimmen  
G. Kirchhoff - 183 -  
J. Stenhouse - 178 -

zu Ehren-Mitgliedern der Gesellschaft erwählt.

An der Wahl des Präsidenten, zweier Vice-Präsidenten und der acht auswärtigen Vorstands-Mitglieder haben sich 12 ausserhalb Berlins wohnende Mitglieder durch Einsendung von Stimmzetteln betheiligt.

Die Wahl des Vorstandes geschieht in sechs Gängen.

Der Vorstand für das Jahr 1878 geht daraus in der folgenden Zusammensetzung hervor:

Präsident:

A. Kekulé.

Vice-Präsidenten:

H. v. Fehling.                      A. W. Hofmann.  
E. Erlenmeyer.                      C. Liebermann.

Schriftführer:

F. Tiemann.                      A. Pinner.

Stellvertretende Schriftführer:

Eug. Sell.                      H. Vogel.

Schatzmeister:

E. Schering.

Bibliothekar:

R. Biedermann.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
H. Wichelhaus.	P. W. Hofmann.
C. Scheibler.	L. v. Barth.
E. Salkowski.	H. Landolt.
C. A. Martius.	R. Hasenclever.
G. Krämer.	Th. Zincke.
A. Franck.	W. Knop.
A. Geyger.	O. Hesse.
J. F. Holtz.	A. Michaelis.

Zu Revisoren des von dem Hrn. Schatzmeister vorgelegten finanziellen Jahresberichtes sind im Laufe der Sitzung die HHrn. A. Bannow, C. Sarnow und L. Schad ernannt worden. Nachdem die Commission die Bücher der Gesellschaft geprüft hat, berichtet Hr. L. Schad im Namen derselben, dass sie dem Schatzmeister Decharge erteilt habe, und fordert die Versammlung auf, Hrn. E. Schering durch Acclamation für die umsichtige und gewissenhafte Leitung der finanziellen Geschäfte der Gesellschaft zu danken. Dies geschieht.

Schliesslich richtet Hr. J. F. Holtz an den Berliner Vorsitzenden, Hrn. A. W. Hofmann, Worte des Dankes für das grosse Interesse, welches er der Gesellschaft auch im verflossenen Jahre gewidmet habe. Der Vorsitzende hebt in seiner Erwiderung hervor, wie sehr er in seinen Bemühungen von dem Vorstande, sowie allen Mitgliedern der Gesellschaft unterstützt worden sei und bittet die Anwesenden, dem Vice-Präsidenten, Hrn. C. Liebermann, der ihn im Vorsitz häufig vertreten habe, durch Acclamation noch besonders zu danken.

Nachdem die Versammlung auch dieser Aufforderung bereitwillig Folge geleistet hat, wird dieselbe kurz nach 11 Uhr geschlossen.

Der Schriftführer:  
Ferd. Tiemann.

Der Vorsitzende:  
A. W. Hofmann.



## Jahres- der Kasse der „Deutschen“

	Mark.	Pf.	Mark.	Pf.
Kassen-Bestand am 22. December 1876 . . . . .	.	.	602	82
<b>Einnahmen.</b>				
Lebenslängliche Beiträge:				
Herr Arthur S. Napier, Alderley Edge . . . . .	M. 200			
- C. E. Groves, London . . . . .	- 200			
- A. Kurbatow, St. Petersburg . . . . .	- 200			
- M. J. Salter, London . . . . .	- 200			
- W. Thorp, London . . . . .	- 200			
- Al. Pedler, Calcutta . . . . .	- 200			
- Hy. E. Roscoe, Manchester . . . . .	- 200	1,400		
Jährliche Beiträge:				
für 1877 . . . . .	M. 22285			
- 1878 . . . . .	- 3490	25,775	27,175	—
Eingenommene Zinsen:				
durch Staatspapiere und anderweitige Capital-Anlage . . . . .			1,853	33
Einnahme durch Verkauf				
von M. 3000 4½ pCt. Westpr. Pfandbrief . . . . .				
à 101.40 pCt. und Zinsen . . . . .	M. 3063.35			
M. 500 4½ pCt. Berliner Stadt-Obligat. . . . .				
à 101.60 pCt. und Zinsen . . . . .	- 508.65		3,572	—
Einnahme durch Coursdifferenzen bei vom Ausland ein- gezählten Beiträgen . . . . .			9	20
Einnahme durch eine Sammlung für die Carius'sche Photographie . . . . .			160	—
Summa . . . . .			33,872	35

### Vermögensstand am 20. December 1877.

	Mark.	Pf.	Mark.	Pf.
Baare Kasse . . . . .	.	.	4,946	78
Staatspapiere (zum Börsen-Cours vom 20. Decbr. 1877 berechnet).				
4½ pCt. Berl. Stadt-Obligat. à 101.20 pCt. M. 11500	11,638	—		
4½ pCt. Berliner Pfandbriefe à 100.75 pCt. - 3000	3,022	50		
5 pCt. Oberschles. Eisenbahn-Prioritäten (Cosel—Oderberger) à 103.10 pCt. . . . . - 3000	3,093	—	17,753	50
Summa . . . . .			22,700	28

Berlin, den 21. December 1877.

Der Schatzmeister:  
**E. Schering.**

# Abschluss

## Chemischen Gesellschaft“ pro 1877.

	Mark.	Pf.	Mark.	Pf.
<b>Ausgaben.</b>				
Rechnung der Ferd. Dümmler'schen Verlagsbuchhandlung	16,958	58		
Porto-Ausgaben derselben	3,756	—	20,712	58
Redactions-Honorar			900	—
Correspondenzen			1,120	79
Ausgaben für die Bibliothek			377	85
<b>Diverse-Unkosten.</b>				
Porto-Ausgaben der Redaction, des Secretariats und der Kasse	596	40		
Drucksachen, Circulaire; ferner Schreibgebühren u.s.w.	1,165	—		
Kosten des Registers pro 1876	500	—	2,251	40
<b>Ankauf von Staatspapieren.</b>				
M. 3000 4½ pCt. Westpreuss. Pfandbriefe			3,063	—
Kassen-Bestand am 20. December 1877			4,946	78
Summa			33,372	35

Für die Richtigkeit:

Dr. L. Schäd. Dr. C. Sarnow. Dr. A. Bannow.



Die in der folgenden Liste verzeichneten Herren sind nach § 4 der Statuten am 1. December 1877 aus der Reihe der ausserordentlichen in die Reihe der ordentlichen Mitglieder der Gesellschaft übertreten.

- Adair, Alfred, Univers.-Laborat., Heidelberg.  
 Barnes, R. L., Univers.-Laborat., Georgenstr. 34, Berlin.  
 Beckurts, Dr. Heinv., Neue Promenade, Techn. Hochschule, Braunschweig.  
 Bibanow, N. A., Chemiker d. Alizarinfabrik v. Peter Solowjew, Kirschatsch, Gouvern. Wladimir.  
 Calderon y Arana, Professor a. d. Univers. Santiago de Galicia, z. Z. Collège de France, laboratoire de Mr. Berthelot, Paris.  
 Clark, J. Edmund, B. Sc., 20 Bootham, York, England.  
 Dehmel, Dr. Boleslav, Assistent a. d. landwirth. Versuchs-Station. Proskau.  
 Dieterich, Eugen, Fabrikant pharmac. Präparate, Helfenberg bei Erréra, Léon, 6 Rue Royale, Brüssel. [Dresden].  
 Eykmann, J. F., care of Netherlands Trading Society, chemic. Laboratory, Nagasaki, Japan.  
 Förster, Dr. O., Mittelstr. 25, III, Berlin.  
 Fraude, Dr. Georg, Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissenschaften, Frerichs, Dr. Fr., Jüdenstr. 3a, Göttingen. [München].  
 Friedländer, Dr. Paul, Krutenanstr. 30, Strassburg i. E.  
 Garzarolli Thurnlack, Carl von, Assistent a. Univ.-Laborat., Gratz.  
 Gruber, Dr. Max, Assistent a. chem. Institut d. Universität, Wasagasse 9, Wien.  
 Guthrie, Dr. Frederick, Professor der Physik School of Mines, 24 Stanley Crescent, Notting Hill, London.  
 Haensel, Gust., Firma Heinv. Haensel, Fabrik äther. Oele, Pirna a. E.  
 Hagenbeck, Dr. Huldreich, per Adr.: A. Schlumberger, Rue Auboin, Clichy bei Paris.  
 Hansen, Adolf, Poppelsdorf, Wielstr. 1, Bonn.  
 Hartmann, Oscar, Assistent a. Schloss-Laborat., Tübingen.  
 Heinv., Max, Fabrikbesitzer, 7 Catharinenstr., Breslau.  
 Helkenberg, Emil, Univers.-Laborat., Georgenstr. 34, Berlin.  
 Hintz, Ernst, Chem. Institut, Strassburg i. E.  
 Hunnius, Herm., org. Laborat. d. Gewerbe-Akademie, Klosterstr. 36,  
 Isenbeck, Adolph, Chem. Institut, Strassburg i. E.  
 Kalb, Georg, Chemiker, Augustenstr. 67, II, München.  
 Kinnicutt, L. P., Weberstr. 48, Bonn.  
 Köppen, Dr. Rudolph, Apotheker, Waldenburg i. Schlesien.  
 Krafft, Carl, cand. ph., Christiania.  
 Krause, Dr. G., Cöthen.  
 Kretschy, Dr. Michael, Waisenhausgasse 8, Wien IX.

- Laire, G. de, 92 Rue St. Charles Grenelle, Paris.  
 Landgrebe, Oscar, Oranienburgerstr. 64, Berlin.  
 Lindhorst, Dr. Rich., Königl. Porzellan-Manufactur, Berlin.  
 Max, A., 31 Rue des Petites Ecuries, Paris.  
 Pagenstecher, Alexand., Chem. Institut, Strassburg i. E.  
 Pannes, Michael, bei Geberts, Poppelsdorf, Bonn.  
 Pfeifer, Dr. Herm., Freiburg i. Br.  
 Portius, Dr. Karl, Lehrer a. d. landw. Lehranstalt, Hohenwestedt,  
 Rimbach, Dr. E., Apotheker, Jülich. [Holstein.  
 Rommelaere, Léonce, Professor am Musée de l'Industrie, 44 Rue  
 de Namur, Brüssel.  
 Rost, Dr. Adalbert, Lehrer d. Chemie a. d. höh. K. Gewerbeschule,  
 Königsthor 1, Cassel.  
 Sachtleben, Rud., Univ.-Laborat., Halle a. S.  
 Schacherl, G., Assistent a. Univ.-Laborat., Gratz. [Turin.  
 Schiff, Dr. Hugo, Professor, Laboratorio di Chimica dell' Università,  
 Schlumberger, Albert, Fabrikbesitzer, 26 Rue Bergère, Paris.  
 Schmitz, Dr. Hubert J., Ingham University, Leroy, New-York.  
 Schreurs, H. J. H., Nieuwe Ryn, Leiden.  
 Schunk, Dr. E., Kersall near Manchester.  
 Simpson, W. S., Univ.-Laborat., Georgenstr. 34, Berlin.  
 Stackmann, Wilh., Doratheenstr. 94, III, Berlin.  
 Thomson, Alonzo L., Univ.-Laborat., Georgenstr. 34, Berlin.  
 Thomson, George C., Chem. Institut, Strassburg i. E.  
 Treadwell, F. P., Univ.-Laborat, Heidelberg.  
 Typke, Paul Geo W., 3 Wimpolestr., Cavendish Square, London W.  
 Zoernig, C., Chemiker, Beusberg bei Cöln.

Der Schriftführer:

Ferd. Tiemann.

## Nekrologe.

### Alphons Oppenheim.

Unsere Gesellschaft kann sich heute nicht vertagen, ohne eines Vereinsgenossen zu gedenken, den ein jäher Tod aus unserer Mitte entrückt hat, eines Mannes, der Einigen von uns ein eifriger, aufopferungsvoller Lehrer, Andern ein treuer, werkhätiger Freund, uns Allen ein Musterbild selbstloser Hingebung an die Wissenschaft gewesen ist. Ich brauche Ihnen den Namen Alphons Oppenheim kaum zu nennen; ist doch die erschütternde Kunde seines tragischen Geschickes noch frisch in unserer Erinnerung, und muss doch die Gesellschaft in der heutigen, der Wahl ihrer Beamten gewidmeten Jahresversammlung den Verlust eines Mannes doppelt empfunden, welcher nicht nur stets bedacht gewesen ist, ihren wissenschaftlichen Aufgaben in vollem Maasse gerecht zu werden, sondern auch gerade als Beamter des Vereines durch seine Persönlichkeit in so hervorragender Weise gewirkt hat.

Derjenige, welcher mit dem Auftrage betraut worden ist, Ihnen am heutigen Abend das Lebensbild des Geschiedenen vorzuführen, hat leider schon mehrfach bei ähnlicher Veranlassung das Wort zu ergreifen gehabt. Allein in allen früheren Fällen war der Schmerz dieser Pflichterfüllung durch den Trost gemildert, dass die Abschiedsworte dem Andenken von Männern gewidmet wurden, welche, dem unerbittlichen Gesetze der Natur gehorchend, reich an Jahren und Ehren von dem Schauplatze ihrer segensreichen Thätigkeit abgetreten waren.

Dieser Trost steht uns bei dem Rückblick auf die Laufbahn unseres geschiedenen Freundes nicht zur Seite. Auf der Sonnenhöhe des Lebens, in der Kraft des vollgereiften Mannesalters, im freudigen Besitze der Hochachtung der Fachgenossen, auf der Schwelle d. lang ersehnten, endlich gefundenen selbständigen Wirksamkeit, inmitten von Arbeiten, welche dem bereits errungenen wissenschaftlichen Erwerbe neue Ernten hinzufügen sollten, ist Alphons Oppenheim in erschreckender Plötzlichkeit aus dem Kreise seiner Schüler und Freunde geschieden.

Friedrich Ludwig Alphons Oppenheim wurde am 14. Februar 1833 in Hamburg geboren, wo sein Vater Arzt war. Ueber seine Knabenjahre sind mir nur spärliche Nachrichten zugegangen. Seine erste Ausbildung erhielt er in dem Johanneum, welches er bis Ostern 1851 besuchte. Er trat dann noch ein Jahr in das Hamburger akademische Gymnasium ein und bezog um Ostern 1852 die Universität Bonn, um die Naturwissenschaften zu studiren. Allein wie es wohl oftmals zu geschehen pflegt, die ersten Semester in der heiteren Museenstadt am Rhein waren nicht eben reich an wissenschaftlicher Ausbeute. Mit um so grösserer Befriedigung durfte Oppenheim auf die Freundschaftsbündnisse zurückblicken, welche ihm der rückhaltlose Verkehr mit den Commilitonen aller Studiengebiete gewann. Zu denen, welchen er damals nahe trat, gehörte in erster Linie Heinrich von Treitschke, dem er seit jener Zeit in aufrichtiger Freundschaft ergeben blieb. Wie sehr Treitschke dieses Gefühl erwiderte, das hat er selber in warmen Worten ausgesprochen, aus denen uns überdies ein anmuthiges Bild des Bonner Aufenthaltes unseres Freundes entgegentritt.

Die eigentlichen Fachstudien begannen für Oppenheim erst, als er nach Ablauf von vier Semestern von Bonn nach Göttingen übersiedelte, wo damals unter Wöhler's Auspicien die Göttinger chemische Schule auf dem Höhepunkte ihrer Blüthe stand. Es war Wöhler, — wie oft hat es unser Freund in Dankbarkeit anerkannt! — der in ihm, wie in so vielen Anderen, die Liebe zur chemischen Forschung geweckt hat. Während der drei Jahre, welche Oppenheim in dem Göttinger Laboratorium arbeitete, hätten beide, Lehrer und Schüler, reichliche Gelegenheit einander kennen zu lernen, und es ist gewiss ein schönes Zeugnis für den Schüler, dass die begeisterte Hingebung und die unverdrossene Ausdauer, welche er den Aufgaben jener Tage entgegenbrachte, auch heute noch, nach mehr als zwanzig Jahren, bei dem Lehrer in freundlicher Erinnerung geblieben sind.

In einem kurz nach Oppenheim's Tode geschriebenen Briefe hat sich Wöhler folgendermassen ausgesprochen:

„Sie können sich denken, wie sehr auch mich die Nachricht von Oppenheim's schrecklichem Tode erschüttert hat. Wie tief und hoffnungslos muss sein Gemüth ergriffen gewesen sein, welchen Kampf muss es ihn gekostet haben, einen solchen verzweifelten Entschluss zu fassen! Er war mir einer meiner liebsten Schüler, so heftigen Sinnes, so treu anhänglich, und für die Wissenschaft mit der reinsten Liebe begeistert. Bei mir hat er seine erste Arbeit ausgeführt, die über Tellur-Verbindungen, deren Resultate er in seiner Doctor-Dissertation (Göttingen 1857) veröffentlichte. Er musste dabei Monate lang fast allem geselligen Umgang entsagen, weil durch die blosse Berührung der tellursauren und tellurigauren Salze sein Athem und seine

Transpiration den unerträglichen Geruch annahm, der den Verbindungen des Tellurs mit organischen Radicalen eigenthümlich ist, und den auch ich früher bei der Darstellung des Telluräthyls zu erdulden hatte. Ich blieb zwar später mit dem Hingeschiedenen in brieflichem Verkehr, hatte aber nur ein Mal das Vergnügen, ihn wieder zu sehen, vor zwei Jahren, als er zu meinem Jubiläum die Glückwünsche und das schöne Malachit-Geschenk der deutschen chemischen Gesellschaft mir zu überbringen beauftragt war.“

Oppenheim war nicht gewillt, alsbald nach Erlangung der philosophischen Doctorwürde den Erwerb seiner akademischen Studien unmittelbar für die Zwecke des Lebens zu verwerthen. In der glücklichen Lage, noch eine Reihe von Jahren unbehindert den Aufgaben der Wissenschaft leben zu können, beschloss er, nachdem er noch den Sommer 1857 in Heidelberg zugebracht hatte, zunächst auf einige Zeit nach England zu gehen, um auch die industrielle Seite der Chemie kennen zu lernen. Nach umfassenden Reisen durch die Manufacturdiatriete Grossbritanniens liess er sich in London nieder, wo er bald mit der Mehrzahl der englischen Chemiker, zumal aber mit Graham und Williamson bekannt wurde. Auf seine Beziehungen zu Graham werde ich noch besonders zurückzukommen haben; was diejenigen zu Williamson anlangt, so hatten sich dieselben schnell zu einem freundschaftlichen Verhältnisse gestaltet, nachdem Oppenheim in das Laboratorium von University College eingetreten war, um dessen Leiter bei Forschungen zu unterstützen, welche sich an die berühmte Arbeit über die Aetherbildung anschlossen. Von dem guten Andenken, welches Oppenheim bei seinen englischen Freunden hinterlassen hat, hab' ich erst jüngst noch, als ich mit Prof. Williamson zusammentraf, mit Freuden vernommen. In kürzester Frist — so erzählte mir derselbe — war Oppenheim sowohl durch seine anspruchslose Bescheidenheit als auch durch seinen gemüthvollen Humor, welcher bei ihm in glücklichster Weise mit ernstem wissenschaftlichem Streben vereint war, zum Liebling des Laboratoriums geworden. Unter so glücklichen Bedingungen hat unser Freund mehrere Jahre in London verlebt. Er verkehrte in den verschiedensten Kreisen, zumal der jüngeren Fachgenossen, welche sich durch den ziemlich regelmässigen Besuch der Versammlungen der British Association noch alljährlich erweiterten. Eine ungewöhnliche sprachliche Begabung hatte ihn schnell die Schwierigkeiten des fremden Idioms überwinden lassen; er begann nachgerade auf dem gastlichen Boden des Inselreiches sich heimisch zu fühlen, und es ward ihm schwer, wie es Anderen schwer geworden ist, dem Freundeskreise in Altengland Lebewohl zu sagen.

Allein ein längerer Aufenthalt in London würde mit seinem Lebensplane unvereinbar gewesen sein. Schon frühzeitig hatte Oppenheim den Entschluss gefasst, die akademische Laufbahn zu wählen. Bei

allen seinen Reisen und Studien hatte er dieses Ziel unverrückt im Auge behalten; auch wollte er nur noch Frankreich und zumal Paris kennen lernen und alsdann nach Deutschland zurückkehren, um sich auf einer vaterländischen Hochschule zu habilitiren. Auf welcher, wusste er selbst noch nicht.

Im Frühling des Jahres 1861 endlich gelang es Oppenheim, sich von England loszureissen, und nach kurzem Aufenthalt in Deutschland finden wir ihn in der Weltstadt an der Seine, wo er durch zahlreiche Empfehlungen seiner deutschen und englischen Freunde eingeführt, zumal aber auch unterstützt durch seine geläufige Handhabung des Französischen, welches er bald wie seine Muttersprache sprechen lernte, in der wissenschaftlichen Welt schnell Fuss fasste. Vor Allen fühlte er sich von Prof. Wurtz angezogen und trat deshalb auch alsbald in das Laboratorium der *École de Médecine* ein, wo unter der bewährten Leitung des genannten Forschers alljährlich zahlreiche und wichtige Experimental-Untersuchungen ausgeführt wurden.

Ich hatte Oppenheim schon während seines Aufenthaltes in London kennen gelernt, ohne aber in ein engeres Verhältniss zu ihm getreten zu sein. Nach seiner Abreise sind viele Jahre vergangen, ehe ich wieder mit ihm zusammengetroffen bin. Ich habe ihn aber gleichwohl niemals aus dem Auge verloren, theils weil die wissenschaftlichen Journale häufige Lebenszeichen von ihm brachten, theils weil ich durch gemeinschaftliche Freunde, so durch Dr. Hugo Müller, des Oesteren von ihm hörte, theils endlich und vorzugsweise, weil alle Briefe, welche ich von meinem alten Universitätsfreunde Prof. Wurtz erhielt, in rühmender Weise Oppenheim's Erwähnung thaten. Ich würde gleichwohl aus eigenem Wissen kaum Erhebliches über Oppenheim's Aufenthalt in Paris berichten können, und es gereicht mir deshalb zu ganz besonderer Genugthuung, dass ich dieser Skizze einen Brief von berufener Hand einfügen darf, welcher nicht nur das Lebensbild des Dahingeshiedenen in der angedeuteten Richtung vervollständigt, sondern auch seines edlen Charakters und seiner hohen Begabung in Worten gedenkt, wie sie wärmer empfunden und anerkennungsvoller von seinen nächsten Freunden nicht gewünscht werden könnten.

Die folgenden Zeilen von Prof. Wurtz sind kurz nach Oppenheim's Tode an mich gerichtet worden.

Paris, 1 octobre 1877.

Mon cher ami

La mort de notre cher *Oppenheim* m'a profondément attristé. La nouvelle m'en est parvenue d'Angleterre, où je l'avais vu pour la dernière fois, il y a cinq ans, et où il a achevé sa carrière courte, mais bien remplie. Nos relations étaient intimes et dataient de loin. *Oppen-*

*heim* est venu à Paris en 1861. Il voulait y passer 6 mois, il y est resté 6 ans. Ayant vécu avec lui, pendant ce long espace de temps journallement au laboratoire, souvent dans ma maison, j'ai pu apprécier l'élevation de son caractère, la noblesse de ses sentiments, la bonté de son cœur. Il s'était voué à la science avec ardeur: il aimait la chimie et l'a cultivée avec succès.

La liste des travaux qu'il a exécutés dans notre laboratoire est longue. Tous ont de la valeur, car ils sont exacts; quelques uns sont remarquables. Plus tard, étant arrivé à la maturité de son talent, il en a publié d'autres qui ont été plus remarquables encore. Tu les connais ceux là, car ils ont été faits sous tes yeux. Il ne m'appartient pas d'entrer dans des détails sur les publications de notre ami, mais je retrouve dans ma mémoire un incident de sa vie de laboratoire, que je veux rappeler ici. Un jour, un gros matras de verre renfermant environ 100 gr. d'oxalate d'argent, qu'il venait de retirer du bain-marie, a fait explosion entre ses mains. Les fragments, lancés avec violence, l'ont couvert de blessures qui ont mis sa vie en danger. Au bout d'un mois il était guéri, mais il a conservé toute sa vie des cicatrices témoignant de ce terrible accident. Combien nous devons déplorer l'évènement plus terrible encore qui nous l'a ravi. *Oppenheim* avait pour lui l'avenir et l'espérance de longs jours, dans une position honorable qu'il venait de conquérir. Nous, qui avons assisté à ses débuts, à la Société chimique de Paris dont il avait été nommé membre résident le 26 avril 1861, nous avons été frappés, tout d'abord, de son talent d'exposition. S'exprimant dans une langue étrangère, il trouvait le mot juste. Son discours était abondant et clair. *Oppenheim* était doué de toutes les qualités du professeur, et il disparaît au moment où il était appelé à en donner la preuve définitive. Son souvenir restera gravé dans nos cœurs. Et je ne parle pas pour moi seul: je suis l'interprète de nos amis communs, de *Friedel*, de *Crafts*, de *Willm*, de *Caventou*, de *Ph. de Clermont*, de *Grimaux*, de *Gautier*, de *Girard*, de *Salat* et de tant d'autres qui l'ont connu, qui l'ont aimé. Pour nous, mon ami, qui avons perdu naguère le maître chez lequel nous nous sommes rencontrés il y a trente cinq ans, et auquel l'Europe reconnaissante s'apprête à élever un monument digne de sa grande vie et de ses grands travaux, nous avons vécu assez pour perdre, parmi nos élèves, un des plus distingués et des meilleurs.

Der Aufenthalt in Paris war in mehr als einer Beziehung von wesentlichem Einflusse auf *Oppenheim's* Leben. Nicht nur hatte er sich seit seiner Studienzeit in Göttingen nicht mehr so ausschliesslich der chemischen Forschung hingeeben, sondern er war auch mit einer grossen Anzahl junger Gelehrter, Franzosen sowohl wie Deutscher, die damals in Paris studirten, in nähere Beziehungen getreten. Unter

den letzteren sind zumal Prof. Lieben und Prof. Pfaundler zu nennen, mit denen er auch später in freundschaftlichem Verkehr geblieben ist.

Schon waren sechs Jahre verflossen, seit Oppenheim nach Paris gekommen war, eine volle Dekade, seit er Deutschland verlassen, und noch waren eigentlich nur erst die Grundmauern gezogen, auf denen sich das Gebäude seines Lebens erheben sollte. Es war hohe Zeit, an den Weiterbau zu denken. Dies hat denn auch unser Freund gefühlt, und als ihn das Jahr 1867 mit dem Strome deutscher Landsleute in Berührung brachte, welche die Weltausstellung nach Paris gezogen hatte, da erwachte in ihm die Sehnsucht, nach der Heimath zurückzukehren und dort einen Heerd zu gründen. Nach kurzem Schwanken entschied er sich für Berlin, und schon im Spätherbst desselben Jahres hatte er an den Ufern der Spree seinen Wohnsitz genommen. Der Eintritt eines so bewährten jungen Gelehrten in den Kreis der akademischen Lehrer musste allen Betheiligten willkommen sein, die nöthigen Formalitäten waren daher schnell absolvirt, und schon am 9. Januar 1868 konnte Oppenheim vor der Facultät seine Probevorlesung halten, für welche er als Thema: „die Isomerie“ gewählt hatte.

Wenn das Jahr 1867 unserem Freunde, indem es ihn auf die Schwelle der akademischen Thätigkeit führte, einen lang ersehnten Wunsch erfüllte, so brach das folgende Jahr nicht minder verheissungsvoll für ihn an. Am 24. Februar 1868 schloß er mit Isabella Mac Nulty den Bund, der das Glück, aber auch das Verhängniss seines Lebens werden sollte. Er hatte seine Frau, eine Dame von irischer Abkunft, in London kennen gelernt, und es waren seinen Freunden mancherlei Andeutungen zugegangen, welche diese Verbindung ganz eigentlich im Lichte des Romantischen erscheinen liessen. Wir waren daher erstaunt, in Oppenheim's Gattin eine Frau kennen zu lernen, die nicht mehr jung war, aber auch im Uebrigen durch irgend welche äussere Begabung nicht hätte bestehen können. Allein Keiner konnte ihr näher treten, ohne von ihrer Liebenswürdigkeit und Herzensgüte gewonnen zu werden. Leider ist das Glück dieser Ehe schon sehr bald durch schwere Erkrankung der Frau Oppenheim getrübt worden, von der sie sich eigentlich niemals wieder vollkommen erholt hat. Allein vielleicht ist es gerade die Hilfsbedürftigkeit auf der einen Seite, und die kein Opfer zu schwer findende Hilfsbereitschaft auf der anderen, welche diese beiden Gatten mit solchen Banden aneinander gefesselt hat, dass selbst der Tod sie nicht zu trennen vermochte.

Der Jahre lang andauernde Krankheitszustand seiner Frau musste natürlich einen lähmenden Einfluss auf die wissenschaftliche Thätigkeit unseres Freundes üben, und es ist gewiss ein unzweideutiger Beweis seiner unverwüstlichen Arbeitskraft und seiner unversiegbaren



Begeisterung für die Aufgaben der Wissenschaft, dass er gleichwohl im Stande war, nicht nur unausgesetzt seine akademischen Pflichten zu erfüllen, sondern sich auch, nach wie vor, der chemischen Forschung zu widmen und selbst für umfassende, schriftstellerische Unternehmungen noch die nöthige Mause zu finden.

Nach seiner Habilitation als Privatdocent, im Sommersemester 1868, hatte Oppenheim zunächst Geschichte der Chemie gelesen. Dieser Vorlesung schlossen sich in den nächsten Jahren Vorträge über die chemischen Theorien von Stahl bis auf die Gegenwart, über allgemeine Chemie, theoretische Chemie, organische Chemie, Technologie, Toxicologie und Pharmacie an, und in derselben Mannichfaltigkeit der Vorlesungen gefiel er sich auch, nachdem er am 14. Juni 1873 auf Vorschlag der philosophischen Facultät zum Extraordinarius ernannt worden war. Die akademische Behandlung so zahlreicher Disciplinen zeugt jedenfalls ebenso sehr von Oppenheim's umfassendem Wissen, als von seiner Fähigkeit, den verschiedensten Aufgaben im Vortrage gerecht zu werden. Es bleibt aber doch fraglich, ob ein so ausgebreitetes Stoffgebiet selbst von dem Begabtesten gleichmässig beherrscht werden kann, und seine Freunde sind oft der Ansicht gewesen, dass sein Erfolg als Docent ein durchschlagenderer gewesen wäre, wenn er das Répertoire seiner Vorlesungen hätte beschränken wollen. Aber eine solche Beschränkung war seiner Natur zuwider. Nächste seiner akademischen Lehrthätigkeit war es zumeist die experimentale Forschung, welche Oppenheim am Herzen lag. Die wichtigsten Ergebnisse seiner Untersuchungen, sowie die literarische Wirksamkeit, die er nach den verschiedensten Richtungen hin geübt hat, sollen im weiteren Verlaufe dieser Skizze näher angedeutet werden. Rechnen wir zu so umfassender Arbeit noch die Dienste hinzu, welche er als Secretär unserer Gesellschaft geleistet hat, erinnern wir uns der lichtvollen Referate über die eingelaufenen Abhandlungen, welche Jahre lang der Glanzpunkt unserer Sitzungen gewesen sind, erfahren wir schliesslich, dass er auch noch anderen, sei es praktischen, sei es wissenschaftlichen Vereinen angehörte, — so dem Lehrercollegium des Berliner Handwerker-Vereins, so der 1872 gestifteten deutschen Gesellschaft für öffentliche Gesundheitspflege, deren Interessen er mit solchem Eifer vertrat, dass er 1876 mit dem Präsidium betraut ward, — vereinigen wir alle diese Leistungen in einem Rahmen, und wir haben ein Bild der geistigen Thätigkeit unseres Freundes, welches hinter der Wirklichkeit noch immer bedeutend zurückbleibt.

Wenn Oppenheim in dem Bewusstsein, so vielen Aufgaben gerecht zu werden, eine reiche Quelle der Befriedigung finden musste, so war andererseits in seinen Lebensbedingungen während des Aufenthaltes in Berlin auch wieder mehrfach Grund zur Verstimmung gegeben. Die akademische Stellung, angesehen wie sie war, bot gleich-

wohl nicht die erwünschte Selbständigkeit und Freiheit der Bewegung. Mehrere Versuche, einen anderweitigen passenden Wirkungskreis in Berlin zu finden, misslangen, und auch Unterhandlungen nach Aussen zerschlugen sich wieder. Der Grund lag zumal in seinem verhältnissmässig späten Eintritt in die akademische Arena; Stellungen, welche dem von der Universität Kommenden begehrenswerth erschienen wären, übten auf den in der Mitte der Dreissiger Stehenden keinen Reiz mehr aus. Dann aber stand auch diesen Bestrebungen wieder die unbegrenzte Bescheidenheit des Mannes entgegen, der es nicht verstand oder es verschmähte, sich geltend zu machen.

Endlich sollte aber auch nach dieser Richtung hin Oppenheim Gerechtigkeit widerfahren.

Mit der Erweiterung der Akademie in Münster war dort ein besonderer Lehrstuhl der Chemie errichtet worden; an unseren Freund erging der Ruf, diese Stellung einzunehmen. Dass es ihm schwer werden musste, seine hiesigen Verhältnisse aufzugeben, wird Jedem einleuchten, der diese Verhältnisse kannte. Allein die Aussicht, sich dort ungestört der Wissenschaft widmen zu können, übte eine mächtige Anziehung. Ueberdies waren die Bedingungen, welche ihm die Regierung bot, in jeder Beziehung vortheilhaft, um nicht zu sagen glänzend. Eine Reise zu Anfang dieses Jahres nach Münster, wo er mit Geh. Rath Göppert, dem Vertreter des Ministeriums, zusammentraf, brachte seinen Entschluss zur Reife. In Ausdrücken dankbarster Anerkennung sprach er sich bei seiner Rückkehr über das freundliche Verständniss aus, mit welchem der Minister allen seinen Wünschen entgegengekommen sei, und über die collegialischen Beziehungen, in welche er demnächst einzutreten hoffte. Aus dem engen Zusammenwirken mit seinem physikalischen Collegen Prof. Hittorf zumal versprach er sich reichen wissenschaftlichen Gewinn. Und nun begann für den endgültig Entschlossenen eine kurze Periode neuer, aber beglückender Thätigkeit. Mit Vergnügen erinnern sich Oppenheim's Freunde der Lust und des Eifers, mit denen er der nunmehr an ihn herangetretenen Aufgabe Genüge zu leisten sich bestrebte. Keine Mühe war ihm zu gross, kein Weg zu weit, um die zweckmässigsten, mit den ihm zur Verfügung gestellten Mitteln durchführbaren, Einrichtungen kennen zu lernen. In verhältnissmässig kurzer Zeit waren alle baulichen Anordnungen für das Laboratorium in Münster getroffen, Apparate und Instrumente in sorgfältigster Auswahl aus den besten Quellen beschafft. Unter so nützlicher und angenehmer Beschäftigung waren die Wintermonate verstrichen und der Zeitpunkt für die Uebersiedelung nach der neuen westphälischen Heimath gekommen. Am 28. April vereinigten sich seine zahlreichen Freunde aus allen Kreisen der Berliner Gesellschaft um den Scheidenden zu einem Festmahle, welches bei vielen meiner heu-

tigen Zuhörer noch frisch in der Erinnerung ist. Wenn Einem noch ein Zweifel geblieben wäre, er hätte sich an jenem Abend überzeugen müssen, wie tiefe Wurzeln unser Freund in den hiesigen Verhältnissen geschlagen hatte.

Was jetzt noch zu melden bleibt, ist eine traurige Kunde. Gleich nach dem Abschieds-Feste will Oppenheim seine neue Stellung antreten, Alles ist bereits zur Abreise gerüstet, als eine plötzliche Verschlimmerung in dem Zustande seiner Frau ihn nöthigt, diesen Vorsatz aufzugeben. Und nun folgt eine schwere, aufreibende Zeit für unseren Freund. Zu der Sorge um die Schwerekrankte, deren Pflege er mit der liebevollsten Hingebung obliegt, gesellt sich die quälende Unruhe ob der Nichterfüllung der Pflichten des neu übernommenen Amtes in Münster, wo man ihn — er weiss es — mit Ungeduld erwartet. Endlich scheint die Krankheit einen günstigeren Verlauf zu nehmen, und die Aerzte geben schliesslich ihre Einwilligung zur Reise. Frau Oppenheim ist noch zu schwach, um die Fahrt in einem Tage zu machen, und man entschliesst sich, die neue Heimath in kurzen Tagereisen zu erreichen.

Das waren die Auspicien, unter denen Oppenheim seinem neuen Wirkungskreise entgegenging. Eingetreten in denselben ist er eigentlich gar nicht, denn schon nach mehrwöchentlichem Aufenthalt in Münster erfolgte in dem Zustande seiner Frau eine Wendung, die in kurzer Frist das Schlimmste befürchten liess. Ueber die Gemüthsverfassung unseres Freundes während dieser schweren Sommermonate sind mir die traurigsten Berichte zugegangen. Taub für den Zuspruch seiner Umgebung, die theilnahmvollsten Briefe seiner Freunde nicht mehr beantwortend, nur dem einzigen Gedanken an die Trennung von seiner Frau hingegeben, brütet er stundenlang in dumpfer Verzweiflung, oder aber er sucht in übermässiger Beschäftigung, in einer unnatürlichen Ueberanspannung seiner Kräfte eine zeitweise Linderung seines Kummers. Aber selbst die Arbeit, jene letzte und treueste Bundesgenossin im Schmerz, will ihm keinen Trost mehr gewähren. In der höchsten Noth, und obwohl jede Aussicht auf Genesung längst abgeschnitten ist, hofft Oppenheim in der heimischen Luft das fliehende Leben, wenn auch nur für Augenblicke noch, aufzuhalten. Und so bringt er die Tödkranke nach St. Leonards an der Südküste von England. Der Erfolg scheint in der That der Erwartung zu entsprechen. Die milde Seeluft übt einen wohlthätigen Einfluss auf die Kranke, in deren Zustand eine Erleichterung eintritt, welche Oppenheim noch gestattet, auf einige Tage nach Münster zurückzukehren, um mancherlei Anordnungen für das Wintersemester zu treffen. Aber schon wenige Tage nach seiner Rückkehr trat ein rasches Sinken der Kräfte ein. Am 16. September starb Frau Oppen-

heim, und zwei Stunden nach ihrem Hintritt war unser Freund der Gattin freiwillig in den Tod gefolgt.

Freiwillig? Dürfen wir in diesem Falle wirklich von freiem Willen reden? — *Temporary insanity* lautet das Verdict der englischen Todtschauer.

Einige Wochen nach Oppenheim's Tode hat mich mein Weg nach England geführt, wo ich mit Verschiedenen, die ihm in jenem Lande näher standen, zumal aber mit Hrn. Henry James Godden, seinem langjährigen Freunde, verkehrte; ihm verdanke ich Einsicht in verschiedene Briefe und Schriftstücke, die unser Freund in den letzten Tagen und Stunden seines Lebens geschrieben hat. Kurz und bündig und von unzweideutiger Klarheit, wenn es sich um geschäftliche Dinge handelt, lebhaft bewegt, aber gesammelt, wenn in Ausdrücken der wärmsten Dankbarkeit der Freunde gedacht wird, gestatten diese kurzen Aufzeichnungen, sobald sie den Abschied von der Gattin berühren, einen Blick in die grenzenlose Liebe, mit welcher er an der Lebensgefährtin hängt. Eine Existenz, getrennt von derjenigen seiner Frau, ist ihm undenkbar, das Weiterleben nach ihrem Tode scheint ihm unerträgliche Qual:

*Quoniam concordas egimus annos,  
Auferat hora duos eadem, nec conjugis unquam  
Busta meas videam, neu sim tumultuendus ab illa.*

Die Andeutungen des verhängnissvollen Entschlusses sind denen, für die sie bestimmt waren, begreiflich erst nach Oppenheim's Tode zugegangen. Hrn. Godden, der unmittelbar nach Empfang der Trauerkunde St. Leonards erreicht hatte, und des Verstorbenen Bruder Robert, der aus Deutschland hinübergeseilt war, blieb nichts anderes übrig, als unserem Freunde auf dem letzten Wege das Geleit zu geben. Auf dem neuen Kirchhofe von Hastings, auf der Anhöhe im Nordwesten der Stadt, wo der Blick frei über das Meer schweift, haben sie seine irdischen Reste zur Ruhe gebettet.

Ich könnte hier abbrechen, allein in einer Versammlung von Fachgenossen will ich mir es nicht versagen, wenn auch nur im Fluge, die Gebiete der Forschung anzudeuten, welche Oppenheim mit Liebe und Erfolg angebauet hat. Denn zuletzt ist doch das schönste Denkmal des Gelehrten die im Dienste der Wissenschaft vollbrachte Arbeit!

Die experimentalen Forschungen Oppenheims bewegen sich fast alle auf dem Gebiete der organischen Chemie, doch hat er sich auch, zumal in der ersten Periode, mehrfach mit unorganischer Chemie beschäftigt. Hierher gehört die bereits erwähnte Untersuchung über das Tellur <sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> Beobachtungen über das Tellur und einige seiner Verbindungen. Dissertation. Göttingen 1857. J. pr. Ch. LXXV, 266.

welche das Thema seiner Doctor-Dissertation bildete. Er findet zunächst, den Angaben von Zantedeschi entsprechend, dass das Tellur diamagnetisch ist. Die von ihm durch Schmelzen von 1 Mol. Tellur mit 1 Mol. Kaliumhydrat und 1 Mol. Kaliumchlorat, Füllen der gebildeten Alkaliverbindung mittelst Bariumchlorid und Zerlegung der Bariumverbindung mit Schwefelsäure dargestellte krystallisirte Tellursäure hat die Zusammensetzung  $\text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Bei dieser Gelegenheit hat er auch eine Reihe von tellursauren Salzen, so zumal das Silber-, Cadmium-, Blei- und Quecksilbersalz, untersucht. Er bereitete ferner Tellurecadmium  $\text{CdTe}$ , Tellurarsen, Tellurantimon und endlich, durch die Umsetzung alkalischer Tellurate mit Schwefelwasserstoff, Tellurschwefel, Tellurecyankalium auf dem Wege, welcher die entsprechenden Schwefel- und Selenverbindungen liefert, darzustellen, nämlich durch Einwirkung des Tellurs auf Cyankalium, gelang ihm nicht. Das Tellur wird von dem Cyankalium theilweise als Tellurkalium gelöst. Er konnte aber auf diese Beobachtung eine Methode gründen, die drei genannten Elemente von einander zu trennen<sup>1)</sup>. Das Gemenge wird 8—12 Stunden lang mit einer Lösung von Cyankalium digerirt, wodurch aller Schwefel und alles Selen und nur eine kleine Menge Tellur gelöst wird. Aus der Lösung fällt auf Zusatz von Salzsäure das Selen, und aus dem sauren Filtrat scheidet sich nach 24stündigem Stehen mit schwefeligsaurem Natrium auch das gelöste Tellur ab.

Eine Arbeit ähnlicher Art ist die Untersuchung über das Verhalten des amorphen Phosphors zu starken wasserhaltigen Säuren bei hoher Temperatur<sup>2)</sup>. Er fand, dass Phosphor mit Jodwasserstoffsäure bei 160—200° neben phosphoriger Säure Jodphosphonium liefert. Ganz analog verhält er sich gegen Bromwasserstoffsäure; in Gegenwart von Salzsäure dagegen entsteht neben phosphoriger Säure Phosphorwasserstoff. Andere Mineralsäuren werden vom Phosphor reducirt, welcher dabei in phosphorige Säure übergeht. Schwefelsäure verwandelt sich auf diese Weise in schwefelige Säure, welche schliesslich zu Schwefelwasserstoff wird. Chromsäure wird zu chromsaurem Chromoxyd reducirt. Arsenige Säure und Phosphor liefern neben phosphoriger Säure Phosphorarsen. Im Anschluss an diese Arbeit liess Oppenheim<sup>3)</sup> später Phosphor auf alkalische Metalllösungen einwirken. Kupfer, Blei und Silber werden metallisch abgeschieden, Nickel und Cadmium in Form von Phosphormetallen.

An dieser Stelle mag auch noch eine hübsche Reaction Erwähnung finden, welche Oppenheim<sup>4)</sup> zum Nachweise freier Alkalien und alkalischer Erden angegeben hat. Durch die zu prüfende Flüssigkeit werden einige Blasen Schwefelwasserstoff geleitet und der

1) J. pr. Ch. LXXXI, 308.

2) Ber. chem. Ges. V, 979.

3) Bull. Soc. chim. I, 168.

4) J. pr. Ch. LXXXI, 306.

Lösung alsdann ein Paar Tropfen Nitroprussidnatrium zugesetzt: alsbald entsteht, wenn freies Alkali zugegen war, die wohlbekannte prachtvoll violette Färbung, welche die Nitroprussid-Verbindungen mit löslichen Sulfiden erzeugen. Auch andere alkalische Metalloxyde so wie auch organische Basen zeigen die Reaction.

Eine Arbeit von praktischem Interesse, welche Oppenheim in Gemeinschaft mit F. Versmann während seines Aufenthaltes in London ausgeführt hat, verdient etwas eingehender besprochen zu werden. Es war die Zeit, als Europa und zumal England zuerst mit amerikanischem Steinöl überfluthet wurde. Schnell bereit, das neue Beleuchtungsmaterial zu verwerten, hatte man noch nicht die Gefahren desselben und noch weniger die Mittel kennen gelernt, denselben zu begegnen. Und wenn schon die mehr und mehr zur Geltung kommende Vorliebe für dünngewebte, höchst verbrennliche Kleidungsstoffe, welche sich an den offenen englischen Kaminfeuern leicht entzündeten, Veranlassung war, dass alljährlich viele Menschen und zumal Frauen das Leben einbüßten, so erreichte jetzt die Zahl dieser Unglücksfälle mit der Einführung des Petroleums eine wahrhaft erschreckende Höhe. Die Civilregister von England und Wales melden, dass in den fünf Jahren von 1852—1856 nicht weniger als 9998 Personen durch Verbrennung ums Leben kamen, unter denen 2182 durch Entzündung der Kleiderstoffe. Angesichts dieser Thatsachen war es keine Uebertreibung, wenn der englische Registrar-General in seinem Jahresberichte für 1860 in die Worte ausbrach: Die Scheiterhaufen von Smithfield und die Suttefeuer Indiens sind erloschen, allein das Feuer unserer eigenen Herde verzehrt jährlich Hunderte und verstümmelt Tausende von englischen Frauen und Kindern. Kein Wunder, dass das Publicum plötzlich von einem panischen Schrecken ergriffen wurde, und dass die Königin es für ihre Pflicht hielt, nach Kräften zur Steuerrückzahlung des Uebels beizutragen. Sie veranlasste die Bestallung einer Untersuchungs-Commission, und Graham, damals Münzmeister von England, ward mit dem chemischen Theile der Aufgabe, d. h. mit dem Auftrage betraut, die besten Mittel anzugeben, mit deren Hilfe Kleiderstoffe unentzündlich gemacht werden können. Mit Geschäften überhäuft, übertrug er die Untersuchung zwei jungen deutschen Chemikern, die sich damals gerade in London aufhielten, unserem Freunde Oppenheim und Friedrich Versmann, welche die Ergebnisse ihrer Arbeit in einer besonderen kleinen Schrift niedergelegt haben<sup>1)</sup>. Die Schrift giebt zunächst einen Ueberblick über das auf diesem Gebiete bereits Geleistete und bespricht namentlich die Arbeiten von

<sup>1)</sup> On the Comparative Value of certain salts for Rendering Fabrics Non-inflammable; being the substance of a Paper read before the British Association, at the Meeting in Aberdeen Sept. 15. 1859. By Fred. Versmann F. C. S. and Alphon Oppenheim Ph. D. London, Trübner & Co.

Gay-Lussac und von Fuchs über diesen Gegenstand. Ersterer hatte gefunden, dass Gewebe, welche mit 20 pCt. Ammoniumchlorid, -sulfat, -phosphat, -borat oder Borax getränkt sind, vollkommen unentzündlich werden.

Die Verfasser bestätigen die Angaben Gay-Lussac's, erklären aber zugleich, weshalb seine Vorschläge in der Praxis fast keinen Eingang gefunden haben. Das einzige ausführbare Verfahren besteht darin, die Salze, mit welchen man die Faser imprägniren will, der Stärke zuzusetzen, mit welcher die Gewebe nach dem Waschen gesteift werden sollen, also beim Stärken der Zeuge. Da nun aber dieser Procedur schliesslich die Manipulation des Plättens oder Bügelns folgt, so war hier eigentlich eine Doppelaufgabe gestellt, nämlich ein Salz zu finden, welches die Eigenschaft besitzt, einmal die Zeugfaser unentzündlich zu machen, dann aber auch die Hitze des Bügeleisens auszubalzen, ohne dass das Ansehen und die Dauerhaftigkeit der gestärkten Stoffe darunter leide. Alle früher vorgeschlagenen Salze lösen zwar den ersten Theil der Aufgabe, allein die unter ihrer Mitwirkung gestärkten Zeuge lassen sich nicht leicht und sicher plätten, das Bügeleisen haftet an einzelnen Stellen, und die zu lange dauernde Wärmewirkung verdirbt das Ansehen der gestärkten Zeuge, wenn sie dieselben nicht geradezu brüchig macht. Unter den vielen Salzen, welche von Oppenheim und Versmann nach dieser doppelten Richtung hin untersucht worden sind, hat sich nur eines gefunden, welches in jeder Beziehung befriedigende Ergebnisse liefert. Es ist dies das wolframsaure Natrium, dessen Anwesenheit den Zeugen Unentzündlichkeit verleiht, ohne dass die Haltbarkeit, die Farbe und das allgemeine Aussehen der Gewebe bei dem Bügeln beeinträchtigt wird. Da sich dieses Salz leicht und zu billigem Preise beschaffen lässt, so hat es eine ausgebreitete Verwendung gefunden, zumal in England, wo auch eine Mischung desselben mit Stärke, unter dem Namen *unflammable Starch*, noch immer verkauft wird, obwohl dieselbe heute, einerseits weil die leichtentzündlichen Stoffe nicht mehr so viel getragen werden, andererseits aber und vorzugsweise weil man mit dem Petroleum hat besser umzugehen gelernt, an Bedeutung verloren hat.

Von grosser Mannichfaltigkeit sind Oppenheims Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie.

Wir wollen auf die chemisch-physikalischen Speculationen nicht eingehen, durch welche er <sup>1)</sup> die abnorme Verbrennungswärme der Ameisensäure auf die in der Formel  $\text{CHO.OH}$  ausgedrückte Constitution dieser Säure zurückzuführen versucht hat, da seine Betrachtungen die Frage nicht zu einer endgültigen Entscheidung gebracht haben.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [2] II, 419.

Dagegen müssen hier in erster Linie die umfassenden, über eine Reihe von Jahren sich erstreckenden Arbeiten über Körper aus der Terpeninölgruppe Erwähnung finden. Oppenheim<sup>1)</sup> untersuchte zunächst einen aus Japan stammenden Menthampher, welchen er als Homologon des Allylalkohols von der Formel  $C_{10}H_{19}.OH$  erkannte und mit dem Namen Menthol bezeichnete. Mit Essigsäure und Buttersäure liefert er bei hoher Temperatur siedende Aether,  $C_{10}H_{19}.OC_2H_3O$  und  $C_{10}H_{19}.OC_4H_7O$ , welche mit Kalilauge zerlegt, den Campher wieder regenerieren. Es gelang ihm auch<sup>2)</sup>, die entsprechenden Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Menthols  $C_{10}H_{19}Cl$ ,  $C_{10}H_{19}Br$  und  $C_{10}H_{19}I$  darzustellen. Aus diesen lässt sich aber durch Silberoxyd der Alkohol nicht zurückerhalten; es entsteht hierbei unter Austritt von 1 Mol. Säure der Kohlenwasserstoff der Reihe, das Menthen  $C_{90}H_{18}$ . Oppenheim hat auch die Haloidverbindungen mit Ammoniak, Schwefelkalium und Schwefelcyankalium behandelt, in der Hoffnung, durch die Darstellung der Aminbase, des Knoblauchöls und des Senföls der Reihe, für die Alkoholnatur des Menthols weitere Anhaltspunkte zu gewinnen. Allein die Reactionen vollziehen sich bei diesem atombeladenen Molecul nicht mehr mit derselben Leichtigkeit wie in den niederen Gruppen, und es sind diese Versuche bisher ohne das gewünschte Resultat geblieben.

In naher Beziehung zu den genannten Untersuchungen stehen die Versuche über die Hydrate des Terpeninöls<sup>3)</sup>. Oppenheim liess Chlor-, Brom- und Jodphosphor auf Terpeninölhydrat (Terpin)  $C_{10}H_{20}O_2.H_2O$  einwirken, um festzustellen, ob man dasselbe als einen alkoholartigen Körper auffassen dürfe, welcher zu den Salzsäureverbindungen des Camphens in ähnlicher Beziehung stehe, wie der Alkohol zu dem Chloräthyl. Es gelang ihm in der That, krystalinische Verbindungen  $C_{10}H_{18}Cl_2$ ,  $C_{10}H_{18}Br_2$  und  $C_{10}H_{18}I_2$  darzustellen, und von der Salzsäureverbindung konnte nachgewiesen werden, dass sie dem Ansehn, Geruch und Schmelzpunkt nach identisch ist mit der durch die Einwirkung der Salzsäure auf das dem Hydrat entsprechende Terpeninöl gewonnenen. Aus dem Bromide durch Behandlung mit Silberacetat ein entsprechendes Diacetat  $C_{10}H_{18}(OC_2H_3O)_2$  zu erzeugen gelang nicht; es entstand neben Essigsäureanhydrid und Essigsäurehydrat das Diterebenhydrat (Terpinol) von der Formel  $C_{20}H_{34}O = 2C_{10}H_{18}Br_2 + H_2O - 4HBr$ . Dagegen liess sich ein Monoacetat von der Formel  $C_{10}H_{18}.OH.OC_2H_3O$  durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Terpin gewinnen. — In Gemeinschaft mit Lauth<sup>4)</sup> ausgeführte Versuche, von der Salzsäureverbindung ausgehend, den Kohlenwasserstoff der Terpeninöl-Gruppe

<sup>1)</sup> Bull. Soc. chim. III, 97.

<sup>2)</sup> Ibid. VI, 364.

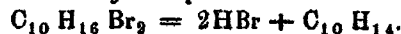
<sup>3)</sup> Ibid. IV, 84.

<sup>4)</sup> Ibid. VII, 513.



in das Anilin und Rosanilin einzuführen, haben nicht zu dem erwünschten Resultate geführt.

Einige Jahre später ist Oppenheim <sup>1)</sup> nochmals auf die Untersuchung der Terpentinkörper zurückgekommen. Durch Behandlung von Terpin mit Brom gelang es ihm, unter Abscheidung von Wasser, ein flüssiges Terpendibromid darzustellen, welches sich beim Erhitzen in Bromwasserstoff und Cymol spaltet



Am bequemsten gelingt die Abspaltung des Bromwasserstoffs durch mehrstündiges Erhitzen des Dibromids mit Anilin auf eine Temperatur von 190°. Das so gewonnene Cymol siedet zwischen 175 und 178°. Cymol kann auch direct aus den Terpentinen gewonnen werden. Sowohl gewöhnliches Terpentinöl als auch Citronenöl verbinden sich in der Kälte mit Brom zu Dibromiden, welche, mit Anilin behandelt, in Cymol übergehen. Die Oxydation des Cymols, ob aus Terpen oder Citren dargestellt, mit Chromsäure liefert Terephtalsäure, wonach beide als identisch zu betrachten sein würden.

Bei diesen Oxydationsversuchen setzten sich in der Kühlröhre kleine Mengen eines krystallinischen Körpers ab, welcher die Zusammensetzung und im Wesentlichen die Eigenschaften des Camphers hat. Oppenheim hat sich indessen vergeblich bemüht, unter denselben Bedingungen Campher aus Terpen direct zu erhalten, oder in dem Terpendibromid mit Hilfe von Silberoxyd das Brom durch Sauerstoff zu ersetzen <sup>2)</sup>.

Wenn man das Terpendichlorid mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat oxydirt, bildet sich nach den Versuchen von Oppenheim und Biedermann <sup>3)</sup> ebenfalls Terephtalsäure.

Die Umwandlung des Cymols in Terephtalsäure liess es zweifelhaft, ob das oxydirte Cymol Diäthylbenzol oder Methylpropylbenzol sei. Oppenheim <sup>4)</sup> hat daher weitere Versuche über die Natur der Seitenketten angestellt. Durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure liefert sowohl das aus Terpen als auch das aus Citren gewonnene Cymol neben Terephtalsäure Paratoluylsäure, ein Ergebniss, welches beide Cymole als Methylpropylbenzole charakterisirt.

An diese Untersuchung schliessen sich weitere, in Gemeinschaft mit S. Pfaff <sup>5)</sup> angestellte Versuche an, aus denen hervorgeht, dass dieselbe Constitution auch Cymolen angehört, welche aus anderen Terpenen gewonnen werden. Terpenen durch Behandlung von Terpentinöl mit Schwefelsäure erhalten, Borneen aus dem Borneocampher und Geranien aus Geraniol mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt, endlich Eucalypten aus Eucalyptusöl gewonnen, wurden durch Jod in

<sup>1)</sup> Ber. chem. Ges. V, 94 und 628.

<sup>2)</sup> Ibid. V, 631.

<sup>3)</sup> Ibid. V, 627.

<sup>4)</sup> Ibid. VI, 915.

<sup>5)</sup> Ibid. VII, 625.

Cymole übergeführt, welche sämtlich bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure als flüchtiges Product Paratoluylsäure lieferten.

Eine andere Reihe von Veröffentlichungen Oppenheim's hat die Erforschung von Körpern aus der Allyl- und Propylengruppe zum Gegenstande.

Zunächst beschäftigte ihn <sup>1)</sup> das mit dem Acetylen homologe Allylengas  $C_3H_4$ . Durch Behandlung mit Bromgas im Schatten entsteht ein farbloses Liquidum, welches sich durch Destillation im leeren Raum in zwei Additionsproducte von den Formeln  $C_3H_4Br_2$  und  $C_3H_4Br_4$  trennen lässt. Weniger leicht gelingt die Darstellung einer der erstgenannten entsprechenden Jodverbindung  $C_3H_4J_2$ , welche ebenfalls flüchtig ist. Am leichtesten bildet sich dieses Product <sup>2)</sup>, wenn man eine Lösung von Jod in Jodkalium in einer mit Allylengas gefüllten Flasche einige Monate lang dem Sonnenlichte aussetzt. Essigsaures Kalium in alkoholischer Lösung verwandelt dieses Dijodid ebenso wie die entsprechende Dibromverbindung in Aethylacetat und Allylen. Dagegen liefert das Tetrabromid unter denselben Umständen ein sehr beständiges, bei  $183^\circ$  siedendes, Tribrompropylen  $C_3H_3Br_3$ , welches durch einfachen Austritt von 1 Mol. Bromwasserstoff gebildet wird. Bei der Berührung mit überschüssigem Brom im Sonnenlichte verwandelt es sich in das sehr schön krystallisierende Tribrompropylen-dibromür  $C_3H_3Br_3 \cdot Br_2$ . Bei dieser Gelegenheit hat Oppenheim auch die beiden Jodwasserstoffsäureverbindungen des Allylens, die Additionsproducte  $C_3H_4 \cdot HI$  und  $C_3H_4 \cdot 2HI$ , dargestellt. Letzteres bildet sich direct beim Schütteln von Allylen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure; durch Behandlung mit alkoholischem Kali geht es unter Verlust von 1 Mol. Jodwasserstoffsäure in das erstere über.

Weitere Versuche betreffen die Allylverbindungen und zunächst das Allylchlorid <sup>3)</sup>. Diese Verbindung kann sowohl durch Behandlung des Allyloxalats mit einer alkoholischen Chlorcalciumlösung als auch, und besser noch, durch Zersetzung von Jodallyl mit Quecksilberchlorid gewonnen werden. Sie siedet bei  $44-45^\circ$  und unterscheidet sich hierdurch von dem isomeren Chlorpropylen, dessen Siedepunkt bei  $25^\circ$  liegt; eine ähnliche Siedepunkts-Differenz wird auch bei den Derivaten beider Verbindungen beobachtet. Aber auch das chemische Verhalten beider Substanzen, welches von Oppenheim mit besonderer Sorgfalt studirt wurde <sup>4)</sup>, ist ein wesentlich verschiedenes. Mit Natriumalkoholat liefert das Allylchlorid Allyläthyläther, während sich aus dem Chlorpropylen Allylen abspaltet. Mit Schwefelsäure verbindet sich das Allylchlorid ohne Abscheidung von Salzsäure zu einer Sulfosäure, aus welcher bei der Einwirkung des Wassers neben anderen

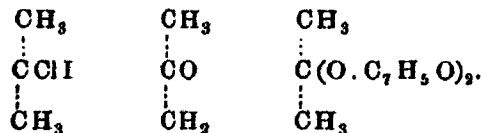
<sup>1)</sup> Bull. Soc. chim. [2], II, 6.

<sup>3)</sup> Ibid. [2], VI, 8.

<sup>2)</sup> Ibid. IV, 484.

<sup>4)</sup> Ibid. [2], X, 198.

Producten Propylendichlorid  $C_3H_5Cl_2$  und das Chlorhydrin des Propylglycols  $C_3H_5 \cdot ClOH$  entstehen, während das Chlorpropylen unter Salzsäureabspaltung in eine Sulfosäure übergeht, welche bei der Behandlung mit Wasser Aceton liefert. Nicht minder charakteristisch ist das Verhalten der beiden Isomeren zur Jodwasserstoffsäure. Während sich das Allylchlorid unter Abspaltung von Salzsäure und Freiwerden von Jod in Isopropyljodid  $C_3H_7I$  verwandelt, vereinigt sich das Chlorpropylen direct mit Jodwasserstoffsäure zu einer Verbindung, welche mit dem Namen Methyljodochloracetol bezeichnet wird und bei der Behandlung mit Silberoxyd in Aceton, mit Silberbenzoat in eine proportional zusammengesetzte Benzoylverbindung übergeht. Die Beziehung der genannten Substanzen zu einander spiegelt sich in den Formeln



Mit Brom endlich liefern zwar beide Isomere Additionsproducte von der Formel  $C_3H_5ClBr_2$ , die aber in ihrem Verhalten zu den Alkalien wiederum wesentlich verschieden sind.

Die hier in flüchtigen Umrissen verzeichneten Arbeiten über Allylchlorid und Chlorpropylen hat Oppenheim in einer ausführlichen Abhandlung niedergelegt, welche in Liebig's Annalen veröffentlicht ist <sup>1)</sup>.

Die Allylverbindungen haben ihn jedoch auch noch zu anderen Zeiten beschäftigt. Unter den zerstreuten Notizen mag noch seine Beobachtung der Umwandlung des Allyljodids in Allyltrichlorid  $C_3H_5Cl_3$  erwähnt werden, welche leicht durch die Einwirkung des Chlors bewerkstelligt werden kann <sup>2)</sup>. Es ist eine nach Chloral riechende Flüssigkeit, deren Siedepunkt, wie der des isomeren Trichlorhydrins, bei  $155^\circ$  liegt. Sie kann aus dem Jodid auch durch Behandlung mit Kaliumbichromat und Salzsäure dargestellt werden.

Auf dieses Trichlorid ist er später noch einmal zurückgekommen <sup>3)</sup>. Durch erschöpfende Behandlung desselben mit Chlor im Sonnenlichte hatte er das Octochlorpropan  $C_3Cl_8$  zu gewinnen gehofft, aber nur das Sexchloraethan  $C_2Cl_6$  erhalten. Das Chlor besitzt also wie der Sauerstoff die Fähigkeit, die Kohlenstoffatome organischer Verbindungen von einander zu trennen.

Hierher gehört auch seine Beobachtung der Rückbildung der Alkoholjodide aus den Aethern. Allyläthyläther liefert bei der Ein-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 858; Ber. chem. Ges. II, 212 und III, 735.

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. [2], II, 97.

<sup>3)</sup> Ber. chem. Ges. IV, 669.

wirkung concentrirter Jodwasserstoffsäure neben Wasser Aethyl- und Allyljodid <sup>1)</sup>).

Weiter sucht er die Gesetzmässige in den Siedepunkte-Differenzen der Aethyl-, Allyl- und Propylverbindungen zu ermitteln. So findet er, dass die Siedepunkte des Aethyl- und Allylchlorids sowie der entsprechenden Brom- und Jodverbindungen um nahezu dieselbe Temperaturdifferenz (30°) aus einander liegen <sup>2)</sup>.

Schliesslich mag nur noch auf seine Versuche über das Jodallylquecksilber  $C_3H_5HgI$  hingewiesen werden <sup>3)</sup>. Oppenheim hatte gehofft, durch die Einwirkung von Phosphortribromid Jodbromquecksilber und Triallylphosphin zu erhalten; die Körper wirken aber nicht auf einander ein. Ebensovornig gelang es, durch Behandlung mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid gemischte Ketone darzustellen. Dagegen wirkt Zinkäthyl mit Heftigkeit auf die Quecksilberverbindung; unter Abscheidung von Quecksilber und Bildung von Quecksilberäthyl und Jodzink entsteht Diallyl  $H_5C_3 \cdot C_3H_5$ . Eine ganz ähnliche Reaction verläuft bei der Einwirkung von Cyankalium, und es lässt sich in der That auf dem zuletzt angedeuteten Wege das Diallyl mit Vortheil darstellen.

Die Beobachtung des verschiedenen Verhaltens der Schwefelsäure gegen Allylchlorid und Chlorpropylen veranlasste Oppenheim <sup>4)</sup>, die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf verschiedene Klassen organischer Chloride zu studiren. Er fand, dass die Reaction, insofern überhaupt eine stattfindet, in drei verschiedenen Formen stattfindet. 1) Es bilden sich unter Austritt von Wasser gechlorte Sulfosäuren; solche gechlorte Säuren entstehen aus allen aromatischen Verbindungen, welche das Chlor im Benzolring enthalten. 2) Die Chloride vereinigen sich direct mit Schwefelsäure ohne Ausscheidung von Wasser; so entsteht z. B., wie bereits bemerkt, aus Chlorallyl und Schwefelsäure Chlorallylschwefelsäure. 3) Die Bildung der Sulfosäuren erfolgt unter Abspaltung von Salzsäure; so verläuft die Reaction bei den Chloriden der Fettalkoholradicale — Amylchlorid liefert Salzsäure und Amylschwefelsäure — oder bei den aromatischen Chloriden, deren Chlor der Seitenkette eingefügt ist — Chlorbenzol  $C_6H_5 \cdot CHCl_2$  verwandelt sich in eine Säure  $C_6H_5 \cdot CH(HSO_4)_2$ , welche bei der Behandlung mit Wasser Schwefelsäure und Bittermandelöl liefert. Chlorbenzoyl geht in eine ephemere Benzoylschwefelsäure  $C_6H_5 \cdot COHSO_4$  über, die sich allmählich in die isomere Benzoeschwefelsäure  $C_6H_4 \cdot HSO_3 \cdot COOH$  umsetzt. Versuche, die Oppenheim in Gemeinschaft mit E. Ador angestellt hat, beweisen, dass

<sup>1)</sup> Bull. Soc. chim. [2], VI, 6.

<sup>2)</sup> Ibid. IV, 669.

<sup>3)</sup> Ber. chem. Ges. II, 46.

<sup>4)</sup> Ibid. III, 787.

die so gewonnene Benzoeschwefelsäure mit der durch die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzoesäure erhaltenen identisch ist. In der Behandlung von Benzoylchlorid mit concentrirter Schwefelsäure scheint in der That eine bequeme Methode der Darstellung der Benzoeschwefelsäure gegeben zu sein.

Einige kleinere Untersuchungen, die Oppenheim in gemeinschaftlich mit Anderen ausgeführt hat, können hier nur flüchtig erwähnt werden. So die in Gemeinschaft mit L. Pfandler <sup>1)</sup> studirte Einwirkung des Cyankaliums auf Dinitrophenol, bei welcher unter Ammoniakentwicklung das Kaliumsalz einer als Metapurpursäure bezeichneten Säure  $C_6H_5KN_4O_4 + H_2O$  erhalten wird, deren Bildung derjenigen der Isopurpursäure aus der Pikrinsäure analog ist, — so die mit G. Vogt <sup>2)</sup> bewerkstelligte Ueberführung des monochlorbenzolsulfosauren Kaliums, durch Schmelzen mit Kaliumhydrat, in Resorcin, — so die erneute Analyse des Quecksilberbenzamide  $Hg(C_7H_5ONH)_2$  mit v. Charnomsky <sup>3)</sup>, sowie die Untersuchung des Quecksilberacetamids  $Hg(C_2H_3ONH)_2$  und -anilids  $Hg(C_2H_3ONC_6H_5)_2$  mit S. Pfaff <sup>4)</sup>, so endlich gemeinschaftlich mit Loring Jackson <sup>5)</sup> angestellte Versuche, durch die Einwirkung von Jodoform auf Quecksilbermercaptid einen geschwefelten dreibasischen Ameisensäureäther zu bereiten, die jedoch nur ein Additionsproduct  $[(C_2H_5)_2HgS_2]CHI_3$  lieferten. Dasselbe gilt von Versuchen über den Siedepunkt des Glycerins (mit M. Salzmann <sup>6)</sup>, über den Schmelzpunkt der Anissäure (mit S. Pfaff <sup>7)</sup>, — sowie endlich über die Einwirkung von Kupferbromid auf organische Jodide, welche auf diese Weise in die entsprechenden Bromide übergeführt werden <sup>8)</sup>, endlich über den Methyläther der Brenztraubensäure. <sup>9)</sup>

Dagegen müssen wir noch einige Augenblicke bei einer Arbeit verweilen, welche jedenfalls den Glanzpunkt von Oppenheim's Forschungen bildet. Es ist dies die mit S. Pfaff <sup>10)</sup> gemeinschaftlich ausgeführte Untersuchung der Einwirkung des Chloroforms auf den Natriumacetessigäther, welche Ergebnisse von hervorragendem theoretischen Interesse geliefert hat. Auf die damals noch vielfach geltende Annahme gestützt, der Natriumessigäther sei ein einfaches Metallderivat des Aethylacetats, hatte man gehofft, durch Verkettung von 3 Moleculen desselben mittelst eines Mol. Chloroform eine der Carballylsäure homologe dreibasische Säure zu erhalten. Allein die Natur birgt grössere Schätze als die feinste Speculation der Menschen. Statt des gesuchten Körpers entdeckten die genannten Forscher eine scharf

<sup>1)</sup> Bull. Soc. chim. IV, 99.

<sup>3)</sup> Ber. chem. Ges. VI, 1892.

<sup>5)</sup> Ibid. VIII, 1082.

<sup>7)</sup> Ibid. VIII, 890.

<sup>9)</sup> Ibid. V, 1051.

<sup>2)</sup> Ibid. X, 221.

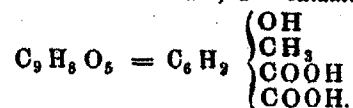
<sup>4)</sup> Ibid. VII, 623.

<sup>6)</sup> Ibid. VII, 1622.

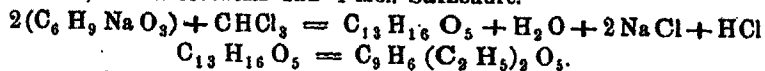
<sup>8)</sup> Ibid. III, 442.

<sup>10)</sup> Ibid. VII, 929 und VIII, 884.

ausgesprochene aromatische Säure und hatten somit einen neuen und höchst bemerkenswerthen Uebergang aus der Reihe der plogenen in die der aromatischen Verbindungen kennen gelehrt. Die neue Säure, da sie 1 Atom Sauerstoff mehr enthält als die Uvitinsäure, wurde mit dem Namen Oxyvitinsäure bezeichnet; sie enthält



Durch Destillation mit Kalk liefert sie Metakresol; durch Oxydation entsteht eine merkwürdige neue Säure von der Formel  $C_7H_6O_3$ , welche durch Schmelzen mit Kaliumhydrat in Benzoëssäure übergeht. Diese noch immer sehr enigmatische Säure wird von ihren Entdeckern mit dem Namen Hydroxybenzoëssäure bezeichnet <sup>1)</sup>. Nach Versuchen von Oppenheim und Emmerling <sup>2)</sup> verwandelt sich die Oxyvitinsäure durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure in Trinitrokresol. Oppenheim hat von der Genesis der Oxyvitinsäure eine auf Versuche gegründete höchst elegante Erklärung gegeben. In Gemeinschaft mit H. Precht <sup>3)</sup> zeigte er zunächst, dass sich bei der Einwirkung des Natriums auf den Essigäther, wenn letzterer absolut trocken ist, kein Wasserstoff entwickelt, indem letzterer in *condicione nascendi* verwendet wird, um die Acetylgruppe  $CH_3 \cdot CO$  in die Aethylgruppe  $CH_3 \cdot CH_2$  zu verwandeln, d. h. Natriumäthylat zu bilden, so dass durch Wechselwirkung von 3 Mol. Essigäther und 4 At. Natrium 1 Mol. Natriumacetessigäther und 3 Mol. Natriumäthylat gebildet werden. Für die Bildung von Oxyvitinsäure ist nun die Gegenwart der letztgenannten Verbindung eine nothwendige Bedingung. Reiner Natriumacetessigäther, mit Chloroform behandelt, liefert keine Spur von Oxyvitinsäure, deren Bildung aber sofort eintritt, wenn der Mischung eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol zugesetzt wird. 2 Mol. Natriumacetessigäther und 1 Mol. Chloroform enthalten die Elemente von 1 Mol. Oxyvitinsäureäther, 1 Mol. Wasser, 2 Mol. Kochsalz und 1 Mol. Salzsäure.



Die Wirkung des Natriumäthylats besteht offenbar darin, dass sein Metall dem Chloroform, welches sich zwischen 2 Mol. Natriumacetessigäther gelegt hat, das dritte Chloratom entführt, wodurch der eingeschobene Kohlenstoff, mit 3 Vierteln seiner Atombindkraft wirkend, das eine der benachbarten Kohlenstoffatome doppelt verkettet und so die erste Veranlassung zur Bildung eines Benzolringes giebt. Dass die Aethylgruppe des Natriumäthylats bei der Bildung von Oxyvitinsäure keine Rolle spielt, hat Oppenheim in Gemeinschaft mit

<sup>1)</sup> Ber. chem. Ges. IX, 826.

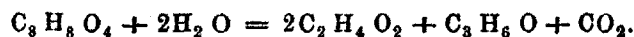
<sup>2)</sup> Ibid. IX, 1094.

<sup>3)</sup> Ibid. IX, 318.

Emmerling <sup>1)</sup> in überzeugender Weise dargethan, indem er einer Mischung von Chloroform und Natriumacetessigäther statt Natriumäthylats Natriumamylat hinzufügte; es entstand nicht etwa ein Homologon der Oxyvitinsäure, sondern die Oxypvitinsäure selbst, und dasselbe Resultat ergab sich, als man auf Mischungen von Chloroform mit Isobutylacetat oder Amylacetat Natrium einwirken liess. Versuche, aus dem Acetessigäther durch gelinde Oxydation neue Säuren zu erhalten, haben zu keinem Ergebnisse geführt; es wurden nur Essigsäure und Oxalsäure erhalten <sup>2)</sup>. Interessant ist dagegen das Verhalten des Acetessigäthers gegen Anilin. Es entsteht Alkohol, Aceton und Diphenylharnstoff <sup>3)</sup>.

Bei seinen Untersuchungen über den Acetessigäther konnte es nicht fehlen, dass Oppenheim mit der schon früher von Geuther bei Forschungen auf diesem Gebiete aufgefundenen Dehydracetsäure  $C_8 H_8 O_4$  zusammentraf. Die Natur dieser merkwürdigen Verbindung war damals noch ziemlich unvollkommen bekannt, vorzugsweise wohl, weil man sie nur schwierig und in kleiner Menge hatte gewinnen können. Oppenheim war so glücklich, in Gemeinschaft mit H. Precht <sup>3)</sup> eine sehr bequeme und ergiebige neue Methode der Darstellung dieser Säure aufzufinden. Man braucht in der That nur den Dampf von Acetessigäther durch eine dunkelrothglühende eiserne Röhre, die mit Bimstein gefüllt ist, zu leiten, um neben Alkohol und Aceton reichliche Mengen von Dehydracetsäure zu gewinnen. Bei gut geleitetem Versuche beträgt die Ausbeute bis zu 23 pCt. des angewendeten Acetessigäthers. Die Hoffnung, dass sich die Dehydracetsäure auf demselben Wege auch aus Essigäther werde gewinnen lassen, hat sich jedoch nicht bestätigt <sup>4)</sup>; hier treten als Spaltungsproducte einfach Essigsäure und Aethylengas auf <sup>4)</sup>.

Einer genaueren Untersuchung der Dehydracetsäure stand gleichwohl nunmehr kein Hinderniss mehr im Wege <sup>5)</sup>, und es wurden auch alsbald der Aether  $C_8 H_7 (C_2 H_5) O_4$ , das Amid  $C_8 H_7 O_3 NH_2$ , das Anilid  $C_8 H_7 O_3 NH C_6 H_5$ , eine chlorirte und eine bromirte Säure  $C_8 H_7 Cl O_4$  und  $C_8 H_7 Br O_4$  und endlich ein Dehydracetylchlorid von der Formel  $C_8 H_6 O_2 Cl_2$  dargestellt. Ferner wurde eine glatte Spaltung der Dehydracetsäure unter dem Einflusse der Alkalien in Essigsäure, Aceton und Kohlensäure beobachtet



Am Schlusse der zweiten Mittheilung über diesen Gegenstand hat Oppenheim auch bereits eine Constitutionsformel für die Dehydracetsäure aufgestellt, in welcher sämmtlichen Ergebnissen des Versuches Rechnung getragen wird. Allein er betrachtet sie selbst nur als

<sup>1)</sup> Ber. chem. Ges. IX, 1096.

<sup>2)</sup> Ibid. IX, 1098.

<sup>3)</sup> Ibid. IX, 823.

<sup>4)</sup> Ibid. IX, 825.

<sup>5)</sup> Ibid. IX, 1099.

einen „ungefähren vorläufigen Ausdruck der bisher gewonnenen Anschauungen“. Die Arbeit ist unvollendet geblieben.

Auch Versuche, welche Oppenheim noch im Anfange dieses Jahres mit R. Hellon <sup>1)</sup> über die Darstellung des dem Acetessigäthers homologen Propionylpropionsäureäthers  $C_{14}H_{14}O_3$  begonnen, sind nicht mehr zu Ende geführt worden. Dieser Aether wurde allerdings in Gestalt einer, dem Acetessigäther ähnlich riechenden, bei  $199^{\circ}$  siedenden Flüssigkeit erhalten; allein die Umbildungen, welche zahlreiche bemerkenswerthe Ergebnisse zu liefern versprochen, sind nicht mehr studirt worden.

Gleichzeitig mit dem Studium des Propionylpropionsäureäther haben Oppenheim auch noch Versuche über die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf den Acetessigäther <sup>2)</sup> im Laufe des letztverflossenen Winters beschäftigt. Diese in Gemeinschaft mit Th. Norton ausgeführten Untersuchungen haben zu sehr merkwürdigen Ergebnissen geführt. Wenn das Rohproduct, welches durch Behandlung von Essigäther mit Natrium entsteht, also die Mischung von Natriumacetessigäther und Natriumäthylat, mit Schwefelkohlenstoff in Berührung gebracht wird, so erfolgt schon bei gelinder Erwärmung eine lebhaft Reaction, und aus der dunkeln Flüssigkeit setzt sich eine braune Materie ab, aus welcher durch Umkrystallisiren ein in ziegelrothen Nadeln krystallisirendes Natriumsalz erhalten wird. Die Analyse des Salzes führte zu der Formel  $C_{10}H_{13}NaS_3O_4$ , und aus dem Natriumsalze konnte mit Salzsäure eine Säure abgeschieden werden, welche äusserlich viele Aehnlichkeit mit dem Azobenzol besitzt und, dem Natriumsalze entsprechend,  $C_{10}H_{14}S_3O_4$  enthält. Oppenheim und Norton bezeichnen diese Verbindung mit dem Namen Thiorufinsäure. Ganz andere Producte werden erhalten, wenn die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf den Acetessigäther in Gegenwart von Metalloxyden, Bleioxyd oder Zinkoxyd, stattfindet. Es entstehen in diesem Fall schöne, kleine, strohgelbe Nadeln von der Zusammensetzung  $C_7H_8SO_3$ . Es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, dass die Bildungsweise und die Constitution dieser eigenthümlichen Verbindungen, für welche bis jetzt gar keine Analoga existiren, noch zu ermitteln sind. Oppenheim hatte die Absicht, die Erforschung des Propionylpropionsäureäthers so wie der Thiorufinsäure in Münster wieder aufzunehmen, wohin ihn seine Mitarbeiter begleiten wollten. Das Schicksal hat es anders gewollt, allein die Arbeiten werden desshalb nicht unvollendet bleiben, sie werden von seinen jungen Freunden, den HH. R. Hellon und Th. Norton, zu Ende geführt werden.

Noch müssen wir, einen Augenblick wenigstens, bei der schriftstellerischen Thätigkeit unseres Freundes verweilen. Oppenheim

<sup>1)</sup> Ber. chem. Ges. X, 699.

<sup>2)</sup> Ibid. X, 701.



schrieb schnell und elegant, und wenn aus seiner glücklich begabten Feder umfangreichere selbständige Werke nicht hervorgegangen sind, so ist ihm offenbar die Zeit nicht vergönnt gewesen, grössere Stoffe geistig so zu verarbeiten, dass er selber befriedigt gewesen wäre. Um so öfter hat er kleinere Arbeiten geliefert oder sich als Mitarbeiter an umfassenderen literarischen Unternehmungen betheilligt.

Oppenheim's ungewöhnliche Sprachkenntnisse veranlassten ihn zunächst zu mehreren Uebersetzungen. Seine erste Wahl fiel auf ein Buch, welches leider unvollendet geblieben ist. Im Herbste 1861 veröffentlichte Odling den ersten Theils eines Handbuchs der Chemie<sup>1)</sup>. Die Gerhardt-Laurent'sche Notation und die aus ihr hervorgegangenen Anschauungen waren bereits von der Mehrzahl der Fachgenossen adoptirt worden; aber wie in einem eroberten Lande die Neugestaltung der Dinge erst langsam und allmählich bis in die entferntesten Provinzen dringt, so war auch der Einfluss der neuen Ansichten, welche zumal durch das Studium der organischen Körper gewonnen worden waren, noch keineswegs in allen Gebieten der Chemie zur Geltung gekommen. Um so freudiger wurde das Odling'sche Buch begrüsst, welches den Fachgenossen die Erscheinungen auch der Mineralchemie im Lichte dieser Auffassungen vorführte und ihnen zeigte, wie überraschend einfach sich viele derselben gestalten. Das Buch hat schnell in allen Ländern eine weite Verbreitung gefunden; die vortreffliche deutsche Ausgabe desselben ist von Oppenheim<sup>2)</sup> bearbeitet worden. Es ist zu beklagen, dass Odling nicht Musse gefunden hat, das so glücklich begonnene Werk zu Ende zu führen, allein selbst als Fragment hat das Buch — das englische Original sowohl wie die deutsche Uebersetzung — sehr wesentlich zur schnellen Verbreitung der neuen Ansichten beigetragen.

Eine andere Arbeit dieser Art, welche wir Oppenheim verdanken, ist die Uebersetzung der bekannten Geschichte der chemischen Theorien, welche A. Wurtz als Einleitung seines *Dictionnaire de Chimie* 1868<sup>3)</sup> herausgegeben hat. Das Büchlein hat bekanntlich in unserem Vaterlande mehrfachen Widerspruch, doch nur vom nationalen Standpunkte aus, gefunden. Kein Unbefangener wird läugnen können, dass das mit berückender Eleganz geschriebene Werkchen der Aufgabe, welche es sich stellt, die vorzüglichsten Entwicklungsmomente der chemischen Theorien in geschichtlicher Form kurz und allgemein verständlich darzustellen, in bewundernswürdiger Weise

<sup>1)</sup> A Manual of Chemistry descriptive and theoretical. By William Odling. Part. I. London, Longman 1861.

<sup>2)</sup> Beschreibendes und theoretisches Handbuch der Chemie von William Odling. Deutsche vom Verfasser autorisirte Bearbeitung von Dr. Alphon Oppenheim. Band I, Erlangen, Ferd. Enke 1865.

<sup>3)</sup> Wurtz, Histoire des Doctrines chimiques depuis Lavoisier jusqu'à nos jours. Paris, Hachette, 1868.

gelöst hat. Die durchsichtige Darstellung des Originals finden wir auch in der Oppenheim'schen Bearbeitung<sup>1)</sup> wieder, in welcher Niemand eine Uebersetzung erkennen wird.

Was die Bethheiligung unseres Freundes an grösseren literarischen Unternehmungen anlangt, so verdienen vor Allem die chemischen Biographien genannt zu werden, welche er für die „Allgemeine deutsche Biographie“<sup>2)</sup> geschrieben hat. Nicht weniger als zwei und dreissig chemischen Forschern hat er auf diese Weise ein Denkmal gesetzt. Das grosse, lexicographisch geordnete Werk ist erst bis zu dem Buchstaben E gediehen, und unter den bereits erschienenen Biographien heben wir, von denen Aelterer, diejenigen des Basilius Valentinus, Becher's, Brand's, Dippel's, Doebereiner's, von denen Jüngerer, diejenigen Bolley's, H. L. Buff's, Carius', Engelbach's, Erdmann's noch besonders hervor.

Einen trefflichen Beitrag hat er auch zu dem bekannten Neumayer'schen Compendium für wissenschaftliche Reisende<sup>3)</sup> unter dem Titel: „Ueber Sammlung und Aufbewahrung chemisch wichtiger Naturproducte“ geliefert.

Ebenso werde hier seiner Mitwirkung an dem Berichte über den chemischen Theil der Wiener Weltausstellung<sup>4)</sup> noch besonders gedacht. Sein Beitrag besteht in einer höchst anziehend geschriebenen Monographie der Technologie des Sauerstoffs und Wasserstoffs, welche unter dem Titel „Die Elemente des Wassers“ dieses Werk eröffnet.

Noch soll nicht unerwähnt bleiben, dass der Artikel „Chemie“ in der neuen Ausgabe des Brockhaus'schen Conversationslexicons<sup>5)</sup> von Oppenheim ist, dass er zahlreiche Aufsätze für das neue Handwörterbuch der Chemie von H. v. Fehling geschrieben hat, und dass er regelmässiger Berichterstatter über die Sitzungen unserer Gesellschaft für die englische Wochenschrift „Nature“ gewesen ist.

Die letzte schriftstellerische Arbeit Oppenheim's betrifft die internationale Ausstellung für Gesundheitspflege und Rettungswesen in Brüssel im Sommer 1876. Er war von dem Preussischen Unterrichtsministerium als Berichterstatter über den chemischen Theil der Aus-

<sup>1)</sup> Geschichte der chemischen Theorien seit Lavoisier bis auf unsere Zeit von A. Wurtz. Deutsch herausgegeben von Alphons Oppenheim. Berlin, R. Oppenheim 1870.

<sup>2)</sup> Allgemeine deutsche Biographie. Auf Veranlassung und mit Unterstützung der historischen Commission bei der Kgl. Akademie der Wissenschaften in München. Herausgegeben von B. Freiherrn v. Liliencron und Prof. F. H. Wegeler. (Leipzig, Duncker & Humblot.)

<sup>3)</sup> Anleitung zu wissenschaftlichen Beobachtungen auf Reisen mit besonderer Rücksicht auf die Bedürfnisse der Kaiserlichen Marine herausgegeben von Dr. G. Neumayer, Hydrographen der Kaiserl. Admiralität. Berlin, R. Oppenheim 1875.

<sup>4)</sup> Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehends. Im Verein mit Freunden und Fachgenossen erstattet von A. W. Hofmann. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn 1875.

<sup>5)</sup> Bd. IV, 1876.

stellung nach Brüssel delegirt worden, und Viele der Aussteller und der die Ausstellung Besuchenden, deren Interessen er sich während eines mehrmonatlichen Aufenthaltes in Brüssel mit liebenswürdigster Uneigennützigkeit widmete, sind voll seines Lobes. Dem umfassenden Bericht, welcher über die Brüsseler Ausstellung veröffentlicht worden ist <sup>1)</sup>, dient als Einleitung ein interessanter Aufsatz: „Allgemeiner Ueberblick“, der aus der Feder unseres Freundes stammt. Ueber den chemischen Theil der Brüsseler Ausstellung hat er auch unserer Gesellschaft noch eingehende Mittheilung gemacht. Es war einer der letzten Vorträge, welche er in unserer Mitte gehalten hat.

Die der Versammlung vorgelegte Skizze hat es versucht, die wichtigsten Lebensmomente Oppenheim's zusammenzufassen, zu- mal aber seine so jählings unterbrochene wissenschaftliche Thätigkeit im flüchtigen Umriss zu zeichnen, allein ich fühle, dass mein Bild des Mannes ein sehr unvollkommenes wäre, unterliesse ich es, im Anschluss an die treffenden Andeutungen, welche seine Lehrer und nachmaligen Freunde Wöhler und Wurtz bereits gegeben haben, hier nochmals seines liebenswürdigen Charakters zu gedenken; und ich freue mich deshalb, dass gerade in diesem Sinne auch die Hand eines seiner Jugendgenossen ein Blatt in den Kranz der Erinnerung hat eingeflechten wollen, welchen wir dem Heimgegangenen widmen.

Die folgenden Zeilen sind von Heinrich von Treitschke:

„Ich lernte Alphons Oppenheim vor fünfundzwanzig Jahren kennen, als er von der Schule weg nach Bonn kam und in unsere Burschenschaft eintrat. Er gewann bald unser Aller Herzen, wie er sich so glücklich in die Freuden der akademischen Freiheit und des heiteren rheinischen Lebens stürzte, stets der Fröhlichste in unserer lauten Runde, unendlich empfänglich, sprudelnd von witzigen Einfällen, mit Vers und Prosa rasch bei der Hand. Vor seiner rückhaltlosen Aufrichtigkeit gab sich Jeder wie er war; er besass eine glückliche Gabe, den übermüthigen Spott seiner Freunde herauszufordern und lachend zu ertragen, ohne sich je wegzuwerfen. Dabei ging er ganz und gar nicht in flacher Lustigkeit auf. Ich habe ihn auch in seinen ausgelassensten Studentenjahren nie anders als fleissig gesehen, tief dankbar gegen seine Lehrer, nach allen Seiten hin sich zu bilden bemüht; sein Gespräch kehrte von den Ausbrüchen muthwilliger Laune immer gern zu dem Ernstesten und Bedeutendsten zurück; und obwohl sein liebevolles Herz jeden irgend erträglichen Menschen gelten liess und von der guten Seite nahm, so schloss er sich doch zu nahem Umgang nur an die Tüchtigsten seines Kreises an. In unseren An-

<sup>1)</sup> Deutsche Vierteljahrschrift für öffentliche Gesundheitspflege, herausgegeben von Georg Varrentrapp und Alexander Spiess. Bd. IX, 365.

sichten gingen wir Beide damals noch weit auseinander; er dachte über religiöse und politische Fragen durchaus radical und träumte gern von weltbürgerlichem Völkerfrieden; aber es war ein lebenswürdiger Radicalismus, der aus dem Herzen kam, ein ehrlicher Glaube an die Güte und Bildungsfähigkeit der Menschheit. Nachher habe ich in Göttingen und Paris wieder mit ihm zusammengelebt und seine hilfreiche Güte, sein theilnehmendes Verständniss, die feste Treue seiner Freundschaft an mir und Anderen oft erfahren; selten ist mir ein Mann begegnet, der so ganz frei von Selbstsucht, so ganz Hingebung an Andere war. In seiner wissenschaftlichen Laufbahn kam er langsam vorwärts. Sein unruhiger Geist lernte erst spät seine Kräfte auf ein fest begrenztes Ziel zu versammeln; sich in der Welt zur Geltung zu bringen verstand er gar nicht, und was man Glück nennt, hat er nie gehabt.

Als ich ihn nach langer Zeit hier in Berlin wieder sah, fand ich ihn reifer und gemässiger in seinen Meinungen, aber auch weit ernster und stiller als vor Jahren. Er hatte sich ein Haus gegründet, das sein bestes Glück war, und als Lehrer eine befriedigende Wirksamkeit gefunden. Wie oft während seines langen Verweilens im Auslande hatte er die Missachtung des deutschen Namens bitter beklagt; jetzt, da das Jahr 1866 die Schmach unserer Zersplitterung beendet hatte, erkannte er dankbar das Glück, einem mächtigen und freien Staate anzugehören. Eigenrichtige Tadelsucht lag seinem bescheidenen Sinne fern, die bildungsfeindliche Rohheit des modischen Radicalismus widerte ihn an; so lernte er die erhaltenden Kräfte, welche den Bau des Staates und der Gesellschaft tragen, unbefangener würdigen und söhnte sich rasch mit der neuen Ordnung der deutschen Dinge aus. Herzlich und theilnehmend war er noch wie vor Alters, doch die glückliche Heiterkeit seines Wesens war nicht mehr ungetrübt. Die Sorge um seine hoffnungslos erkrankte Frau lastete schwer auf ihm. Als wir im letzten Frühjahr zum Abschiedsfeste um ihn versammelt waren, und ihm von allen Seiten so viele Zeichen der Achtung, der Anerkennung und Liebe entgegengebracht wurden, da ahnte ich wohl, dass unser scheidender Freund schweren Tagen entgegenging; ich hoffte aber, die neue selbstständige Thätigkeit in Münster werde ihm einigen Trost gewähren für den harten Verlust, der unvermeidlich bevorstand. Es sollte nicht sein. Dies treue, freundliche, liebevolle Herz schlägt nicht mehr, und uns Allen, die wir ihm einst in sonnigen Jugendtagen nahe gestanden, ist eine Lücke in unser Leben geschlagen.“

Was lässt sich solchen Worten aus solchem Munde noch hinzufügen? Ich habe nichts anderes zu thun als dem, was Oppenheim's berühmter Jugendfreund so schön gesagt hat, aus voller Seele beizustimmen. Wohl gehen meine Erinnerungen nicht bis in die

Jugend des Geschiedenen zurück, mit dem ich erst in späterer Zeit näher bekannt geworden bin. Nach einer flüchtigen Begegnung in der Metropolis an der Themse knüpften sich engere Beziehungen erst an, nachdem Oppenheim seinen Wohnsitz dauernd in Berlin aufgeschlagen hatte, um sich an hiesiger Universität dem Lehrfache der Chemie zu widmen. Seine Uebersiedelung war just zu der Zeit erfolgt, als sich in glücklicher Stunde die hiesigen Fachgenossen zu dem schönen Vereine gesellten, welcher vor wenigen Tagen seine erste Dekade zurückgelegt hat. Er kam gerade noch rechtzeitig, um an der Stiftung der Gesellschaft Theil zu nehmen, welcher er so grosse Dienste leisten sollte. Fast um dieselbe Zeit war das neue chemische Laboratorium der Berliner Hochschule zur Vollendung gediehen, und unser Freund Oppenheim war einer der Ersten, welcher das den jüngeren Docenten zur Verfügung stehende Auditorium des neuen Instituts benutzte und in den Arbeitssälen desselben als Gast eine Stelle annahm, von welcher er sich während der in Berlin verlebten Jahre nicht mehr getrennt hat. Und nun entwickelte sich aus dem täglichen, wissenschaftlichen Verkehr langsam und allmählig — wie dies zwischen zwei Männern von so verschiedenem Alter nicht anders sein konnte — ein Freundschaftsverhältniss, welches ich zu den schönsten Gewinnen meines Lebens zähle, und auf welches ich nicht aufhören werde, in Wehmuth und Dankbarkeit zurückzublicken. Es würde schwer gewesen sein, einen liebenswürdigeren Arbeitsgenossen zu finden, einen, der die kleinen Erfolge der Freunde mit grösserem Jubel begrüsst hätte, einen der mehr bereit gewesen wäre, selbstlos die Schärfe des eigenen Geistes an der Förderung fremder Arbeit zu versuchen, indem er den Freunden die goldenen Früchte seiner gereiften Erfahrung und den reichen Schatz seiner umfassenden Belesenheit ohne Rückhalt zu freier Benutzung darbot. Und wenn, die sich der Arbeitsgenossenschaft Oppenheim's erfreuten, in Dankbarkeit seiner nie müde werdenden Dienstwilligkeit gedenken, so sind ihnen nicht minder wohlthuende Erinnerungen die unerschütterliche Ruhe und der nie sich verleugnende Gleichmuth, welche sich unser Freund in den vielfältigen, Geduld und Ausdauer auf die Probe stellenden Wechselfällen der chemischen Forschung zu bewahren wusste. Das Misslingen einer Verbrennung, selbst wenn das erwartete Resultat die Erfüllung lange gehegter Hoffnungen in Aussicht stellte, oder das Verunglücken einer Digestionsröhre, und wäre mit der in die Lüfte zerstobenen Substanz der Schweiss von Tagen verloren gewesen, vermochte nur für Augenblicke den Ausdruck der Heiterkeit zu stören, welcher den Zügen unseres geschiedenen Freundes eigen war. Oppenheim war von Hause aus nicht eben besonders glücklich für die Experimentation veranlagt, und nur unablässige Uebung und unverwüthliche Ausdauer hatten ihn Schwierigkeiten zu überwinden gelehrt, welche Andere, von der Natur nach dieser Richtung hin

mehr Begünstigte, kaum behelligt haben. Dafür konnten dann aber auch die kleinen Neckereien des Schicksals, welche nicht selten das Gelingen gerade der mit der grössten Sorgfalt angestellten Versuche vereiteln, unserem Freunde nichts anhaben. Mit eiserner Entschlossenheit, der kein der Wissenschaft gebrachtes Opfer zu gross erschien, hatte er auch in der nächsten Stunde schon die Vorbereitungen zu einer neuen Analyse begonnen, oder sich angeschickt, das verloren gegangene Material durch eine neue Kraftanstrengung wieder zu gewinnen.

Und dieselben Tugenden, die uns Oppenheim als den lebenswürdigsten Collegen erscheinen liessen, dasselbe maassvolle Wesen, welches wir in allen Phasen seiner Forscherlaufbahn bewunderten, bewährte sich bei ihm auch — wie hätte es anders sein können? — im weiteren Kreise des Verkehrs mit den Menschen. Eine seltene Gewandtheit im Umgang und vollendete Sicherheit des Auftretens liessen alsbald den allseitig gebildeten Mann erkennen, der die mannichfachsten Verhältnisse gesehen hat und daher mit den Formen der besten Gesellschaft vertraut war. Aber mehr noch als die umfassende Kenntniss der Menschen und der Dinge, welche er im geselligen Verkehr bekundete, mehr noch als der Hauch der Anmuth, mit welchem sein beweglicher Geist diesen Verkehr zu beleben verstand, mehr noch waren es seine Bescheidenheit, seine Wahrheitsliebe und seine echte Herzensgüte, in einem Worte, die sein ganzes Wesen durchdringende wahre Humanität, die ihm Aller Zuneigung gewannen. Nichts war ihm peinlicher als der Gedanke, irgend Einem, wenn auch nur vorübergehend, wehe gethan zu haben, und so kam es, dass der feine attische Witz des Mannes, der in den geistreichsten Einfällen und in den glücklichsten Erwidierungen sich kund gab, niemals eine persönliche Richtung nahm. Daher aber auch die zahlreichen Freunde, die ihn überall umringten, wo er sich längere Zeit heimisch gemacht hatte. Dies ist zumal hier in Berlin der Fall gewesen. Oppenheim's freundschaftliche Beziehungen verzweigten sich weit über die enge Umgrenzung der eigentlichen Fachgenossenschaft hinaus in die verschiedensten Kreise der Berliner Gesellschaft. Er sowohl wie seine Frau liebten die Geselligkeit, eine Neigung, welcher leider der unsichere Gesundheitszustand der letzteren nach Aussen hin eine oft unübersteigliche Schranke setzte. Um so reicher aber entfaltete sich eine anmuthige Geselligkeit im eigenen Hause, unter dessen gastlichem Dache hervorragende Glieder der Künstler- und Gelehrtenwelt, des Beamtenthums, industrieller und mercantiler Kreise zusammen trafen. Jedermann fühlte sich von dieser harmonisch entfalteten Menschenatur angezogen, welche einen so beruhigenden, wohlthuenden Einfluss auf ihre Umgebung ausübte.

Wie zahlreich Oppenheim's Freunde waren, und wie verschiedenen Berufssphären sie angehörten, hat sich in unzweideutiger Weise bei

dem Festmahle ergeben, zu welchem sich dieselben kurz vor seiner Abreise von Berlin zusammenfanden. Und wie sehr ihm Alle zugethan waren, wer hätte es nicht in der Stimmung der Festgenossen an jenem Abende gelesen? Wohl war diese Stimmung eine gehobene, wohl war in Rede und Gegenrede manches geflügelte Wort erklingen, wohl hatte die Kunst des Dichters und des Zeichners mit freigebiger Hand dem Feste ihren Schmuck geliehen, aber trotzdem waren die Gäste in dem Vorgefühle der Trennung von dem Freunde befangen, freilich nur in dem einer Trennung in Zeit und Raum, denn Keiner, welcher dem Scheidenden die Hand drückte, konnte ahnen, dass es ein Lebewohl war auf immer.

Wer sich der engeren Freundschaft des Geschiedenen erfreut hat, wem das Glück beschieden war, in die reine Tiefe dieser *anima candidissima* hineinzublicken, der könnte wohl denken, dass eine so glücklich begabte, eine so wohlwollend geartete Natur den Weg durchs Leben gefunden hätte, ohne von der Unbill desselben berührt zu werden. Aber welcher Sterbliche wäre solchen Glückes theilhaftig geworden? Auch Oppenheim ist nicht ohne Anfeindungen geblieben; aber seltsam genug, gerade einer der schönsten Züge seines Charakters ist Veranlassung gewesen, seine Gesinnungen zu bezweifeln. Das Gefühl der Dankbarkeit kannte bei ihm keine Grenze. Wie wäre es möglich gewesen, dass er die Freundschaft und Verehrung für Männer, von denen er mit Wohlwollen überhäuft worden war, auch nur einen Augenblick hätte verleugnen können, selbst als ein blutiger Krieg uns die Nation, der sie angehörten, auf Jahre entfremdet hatte? Was Oppenheim als ein Mangel an Patriotismus ausgelegt worden ist, war in Wirklichkeit nichts anderes, als der furchtlos kundgegebene Ausdruck unverbrüchlicher Dankbarkeit für empfangene Wohlthaten und unerschütterlichen Festhaltens an einmahl geschürztem Freundschaftsbunde. Auch ist die Anklage längst verstummt, seit sich die Woge der politischen Erregung geobnet hat. Es verlohnt sich deshalb auch heute kaum mehr, ob solcher doch auch nur von Wenigen gehegter Zweifel, für den Dahingeshiedenen eine Lanze zu brechen, und wir wollen uns lieber eines schönen Wortes erinnern, mit welchem er gelegentlich einiger Bemerkungen über den von ihm in unseren Berichten veröffentlichten Nekrolog Engelbach's seine Entgegnung schloss: „Ich glaube“, sagte er, „dass den Todten, welche wir achten, vor Allem Eines gebühret, der Friede über ihrem Grabe“<sup>1)</sup>.

Seltsam, es sind die letzten Worte, welche Oppenheim überhaupt in den Berichten unserer Gesellschaft verzeichnet hat. Ob er gesehnt, dass sich sobald schon das Grab über ihm selber schliessen werde? Ich bin ans Ende gefangt.

<sup>1)</sup> Ber. chem. Ges. X, 1266.

Die deutsche chemische Gesellschaft hat in Oppenheim einen hervorragenden Vereinigenossen verloren, der ihr im Leben die besten Kräfte weihte und selbst im Tode noch sein Interesse für ihr Wohl beethätigte, indem er sie zur Erbin seiner prachtvollen Büchersammlung eingesetzt hat.

Vielen in dieser Versammlung hat er durch die Gemeinschaft des Studiums und der Forschung näher gestanden, Einigen ist er in mehr als einem Sinne College gewesen, Andere wieder haben sich seiner Freundschaft rühmen dürfen, noch Andere endlich haben nur im weiteren Kreise der Gesellschaft mit ihm verkehrt; aber wir Alle, die wir so glücklich gewesen sind, dem Heimgegangenen, sei es auf dem Gebiete der Wissenschaft, sei es auf den Pfaden des Lebens zu begegnen, wir Alle werden nicht aufhören, uns in Liebe des trefflichen Forschers und des edlen Mannes zu erinnern, wir Alle werden das Andenken an sein kurzes aber bedeutungsvolles Wirken unter uns in theilnahmevollem Herzen bewahren.

A. W. H.

### Franz Varrentrapp.

Einen herben Verlust hat die Stadt Braunschweig in dem Ableben einer hervorragenden Persönlichkeit — des Professor Varrentrapp — betroffen, ein Verlust, der nicht minder sich in weiteren naturwissenschaftlichen und geschäftlichen Kreisen fühlbar machen wird. Er verschied, seit länger als  $1\frac{1}{2}$  Jahr leidend, am 1. März dieses Jahres in Folge eines jener Paroxysmen, in denen die Krankheit in verschärfter Weise aufzutreten pflegte.

Professor Dr. ph. Franz Varrentrapp, am 29. August 1815 in Frankfurt a. M. geboren, war der jüngste Sohn des angesehenen, praktischen Arztes Dr. med. Conrad Varrentrapp und seiner Gattin geborenen Hofmann. Er empfing seinen ersten Unterricht in einer damals in seinem Geburtsort bestehenden Privatlehranstalt von Gutermann. Gerade in jener Zeit seines Eintrittes hatten zwei junge Männer, später berühmte Notabilitäten der deutschen Gelehrtenwelt und der Heidelberger Universität; Gervinus und Morstadt, ihre Laufbahn als Lehrer an jener Anstalt begonnen. Unter deren Auspicien verweilte Varrentrapp darin, bis zum Eintritt ins Gymnasium seiner Vaterstadt, im Herbst des Jahres 1830. In die Sekunda eingetreten, wurde er 1832 in die Prima versetzt, und erhielt im April desselben Jahres sein Abgangszeugniss, um sich nunmehr dem von ihm erwählten Berufe zu widmen.

Die früh ausgesprochene klare Erkenntniss in seinem Thun und Wollen, die ihm durch sein ganzes Leben immer ausgezeichnet, ver-



wies den hoffnungsvollen Jüngling mit Bestimmtheit auf eine seiner durch und durch practischen Natur entsprechende Laufbahn. Er erwählte die Pharmacie als Beruf, und trat bei den tüchtigen, wissenschaftlich gebildeten Apotheker C. Bischoff zu Lausanne in die Lehre von 1832 bis 1835. Der Reihe der durchaus rühmenden Schulzeugnisse schloss sich das glänzende Zeugniß seines Lehrherrn an, der ihn seiner „vollkommenen Achtung und fortwährender Freundschaft“ würdig erkannte, sowohl in Hinsicht auf sein Betragen, als auch „auf den Eifer und die Thätigkeit“, mit der er sich „sowohl dem Theoretischen als Practischen gewidmet, und in jeder der Pharmacie zugehörigen Wissenschaften einen rühmlichen Grad der Vollkommenheit erreichte“.

Nach zurückgelegter Lehrzeit bekleidete der junge Pharmaceut zunächst die Stelle eines Gehülfsen in der Hofapotheke von Wagner in Rastadt (von Michaelis 1835 bis Ostern 1836); dann ebenso als Receptarius in der bekannten Officin von Struwe in Dresden (bis Herbst 1837). In dieser Officin wurde er mit Stöckhardt, und mit Adolph Rose bekannt, mit welchem letzteren er in langjähriger Freundschaft lebte und in der Sodafabrik zu Schöningen gemeinschaftlich gewirkt hat. Aus jenen beiden Officinen mit hoher Anerkennung seiner Leistungen entlassen, widmete er sich nunmehr seiner akademischen Ausbildung und bezog nach einander zuerst die Hochschule von Berlin, dann die von Giessen. Bei einem jungen Mann von der aufgeweckten Natur, der Empfänglichkeit und der intellectuellen Anlage Varrentrapp's konnte die Atmosphäre der Hochschule, zumal der beiden genannten seiner Wahl, nicht anders, als einen tiefgreifenden Einfluss üben; so kam es zu dem ersten bedeutenden Wendepunkt seines Lebens. Varrentrapp hörte in Berlin Logik bei Trendelenburg, befasste sich aber im Uebrigen nur mit den Naturwissenschaften: Mineralogie und Geologie unter G. Rose, Botanik unter Kauth, Zoologie unter Lichtenstein studirend, warf er sich mit voller Hingebung als Hauptfach auf die Chemie. In Berlin lehrte damals in diesem Wissenschaftsgebiet Mitscherlich, Heinrich Rose und Magnus, in Giessen Liebig, sämmtlich auf der Höhe ihrer wissenschaftlichen Bedeutung. An die anregenden Vorträge von Magnus über Physik und technische Chemie, und von Mitscherlich über reine Chemie, schlossen sich Arbeiten im chemischen Laboratorium von H. Rose an. Wie die unerreichte Gründlichkeit dieses Meisters der analytischen Chemie, der eine ausgedehntere persönliche Erfahrung und Anschauung der damals bekannten Körperwelt in sich vereinigte, als irgend ein Chemiker vor oder nach ihm — etwa Berzelius abgerechnet — eine unübertreffliche Schule war für das Fundament einer wissenschaftlichen Ausbildung; so gab die Liebig'sche Schule mit der geistreichen Behandlung der Wissenschaft, von Seiten dieses hervorragenden Ge-

lehrten, seiner damals einzigen, und für alle Folgen massgebende, gebliebene Methode zu Lehren, und der Wucht seiner Persönlichkeit, eine ebenso treffliche Pflanzstätte ab, zum Ausbau und zur Vollendung chemischer Ausbildung. Eine so ungemein glückliche Combination von eminenten anregenden Lehrern konnte bei dem begabten Schüler nicht verfehlen, mächtig auf die Vertiefung seiner Anschauung und die Erweiterung seines Gesichtskreises zu wirken. Die Folge war, Umgestaltung seiner Lebensziele. An die Stelle der Pharmacie trat Chemie als künftiger Beruf. In Berlin unter Rose sowohl, als in Giessen unter Liebig zählte Varrentrapp alebald zu dem engeren Kreise befähigter, vielversprechender Schüler, mit denen sich der Meister als Gehülfen seiner eigenen Forschung mit Vorliebe beschäftigt. Zahlreich selbstständige, unter der Leitung jener Lehren ausgeführte, wissenschaftliche Arbeiten legen Zeugnis davon ab.

Die Studien über den Hauyn, den Nosean, den Barsowit, das Buntkupfererz, den Chlorit und Ripidolith, den Speisskobalt, den Vesuvian, den Labrador und den Lithionglimmer unter Rose gehören hierher. Ebenso seine Betheiligung an der damals im Liebig'schen Laboratorium vorgenommenen Revision der fetten Säuren, wobei ihm die Oelsäure und Margariusäure zufiel; ferner die in Gemeinschaft mit H. Will entdeckte Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in organische Verbindungen, eine bis heute hochwichtige Bereicherung der chemischen Analyse organischer Verbindungen.

Noch von einer andern, für das künftige Leben nicht minder wichtigen Seite, war der Aufenthalt in den genannten Laboratorien von Bedeutung. Nämlich durch die Anknüpfung von freundschaftlichen Beziehungen mit Alters- und Fachgenossen, in der Folge zum Theil Gelehrte von anerkanntem Ruf. So mit H. Meyer seinem Landsmann und Joseph Redtenbacher, seinen Mitarbeitern an der Untersuchung der fetten Säuren. In Giessen ferner, die um Liebig in jener Zeit versammelten und thätigen: A. W. Hofmann, H. Will, H. Kopp, K. Ettlign, Fehling, F. Knapp und L. Playfair.

Der Eintritt in Liebigs Laboratorium, dem Varrentrapp seine ausschliessliche Thätigkeit damals widmete, fand im Herbst 1839 statt. Es folgte im März 1840 die Promotion zum Dr. phil. „*summa cum laude*“; im Herbst desselben Jahres, und zwar in Gemeinschaft mit Meyer und Redtenbacher, zur weiteren Ausbildung eine Reise nach England, insbesondere in den Industrie-District von Manchester, Leeds, Sheffield, nach Schottland (Inverary, Glasgow und die Hochlande) dann über Belgien und Paris zurück nach Giessen.

Hier setzte er im Winter 1840/41 seine Studien unter Liebig fort, bis zum November 1841, nämlich dem Zeitpunkt seiner Berufung nach Braunschweig. Dort nahm damals der auch in naturwissenschaftlichen Kreisen bekannte, verdienstvolle Eduard Viegow, Vorstand der

Verlagsbuchhandlung von Friedrich Vieweg und Sohn, eine hervorragende und einflussreiche Stelle ein. Wie an vielen anderen Orten in Deutschland, so hatte sich auch in der genannten Stadt zur Hebung des Handwerkerstandes und zur Förderung seiner Interessen, ein von der Regierung gepflegter und unterstützter „Gewerbeverein“ gebildet, an welchem neben anderen bedeutenden Persönlichkeiten Ed. Vieweg selbst einen thätigen Antheil nahm. Sein klarer Blick erkannte alsbald die Nothwendigkeit, die Thätigkeit des Vereins durch wissenschaftliche Intelligenz, durch die Beigabe eines naturwissenschaftlichen, gebildeten Technikers zu befruchten. Ohnehin hatte die bereits wachsende industrielle Bedeutung Braunschweigs vielfach auch ausserhalb des Gewerbevereins die Erwerbung einer solchen Persönlichkeit wünschenswerth gemacht. Vieweg war in den Jugendjahren mit Liebig in Paris bekannt geworden, und hatte dort mit ihm die für das ganze Leben dauernde freundschaftliche Beziehung angeknüpft. Er wandte sich nun in der fraglichen Vereinsangelegenheit an diesen seinen Freund Liebig, der sich glücklich schätzte, einen so tüchtigen, und gerade für diese besondere Mission so berufenen jungen Mann wie Varrentrapp vorschlagen zu können. Man einigte sich rasch, und schon im Anfang November 1841 erfolgte Varrentrapp's Uebersiedelung nach Braunschweig.

Die Gewerbevereine haben zwar, als eine in ihrer Entstehung einseitige Maassregel, ihre Hauptaufgabe im vollen Sinne des Wortes nirgends zu erfüllen vermocht — die Aufgabe nämlich, den von der Zeit überholten, des bestens Theiles seiner socialen und wirtschaftlichen Basis beraubten Handwerkerstandes auf die gewünschte Höhe zu bringen — aber sie haben doch, und wohl an keinem Orte mehr, als in Braunschweig, einen segensreichen, vielfach bessernden Einfluss im Einzelnen ausgeübt. Bei der ungemeinen Leichtigkeit in der Auffassung practischer Verhältnisse, bei der scharfen Erkenntniss und Beurtheilung ihres Schwerpunktes und ihrer Bedingungen, bei der nicht minder grossen Erfindungsgabe und dem Geschick, sich das Erkante anzueignen, wie sie Varrentrapp so sehr auszeichneten, bei der grossen Uneigennützigkeit und Unermüdlichkeit, mit der er seine Kräfte jedem zur Verfügung stellte, war er in Kurzem der allgemeine Rathgeber und Helfer für Handwerker und Industrielle in allen schwierigen technischen Fragen. Zu dem arbeiteten Zeichen- und Rechenschule an der Ergänzung des Schulunterrichts; ein von Varrentrapp redigirtes Gewerbevereinsblatt theilte die neuesten Erfindungen mit und verarbeitete Kenntnisse; von ihm geleitete locale Gewerbeausstellungen brachten das Geleistete zur Anschauung und fachten den Wettstreit an; öffentliche Vorlesungen Varrentrapp's weckten das Interesse für Wissenschaft und ihre Anwendung.

Jenes Gewerbeblatt war zugleich der Ort, in welchem Varren-

trapp seine werthvollen, für die Wissenschaft, wie für die Praxis gleiches Interesse bietenden Beobachtungen aus dem Bereiche der angewandten Chemie zu veröffentlichen pflegte.<sup>1)</sup>

Die Braunschweigische Regierung, in Anerkennung der Leistung Varrentrapp's, säumte nicht, der erworbenen Kraft weitere Wirkungskreise zu eröffnen. Sie berief ihn im Jahre 1844 an die vacant gewordene Lehrstelle für Physik und Chemie an der anatomisch-chirurgischen Lehranstalt, bestätigte ihn 1846 als Professor und übertrug ihm 1850 die weitere Stelle als Berghandlungs-Commissair und Warden an der Münze, zwei Stellen, die er bis zur Aufhebung der beiderseitigen Institute bekleidete.

In mehreren Grossbetrieben war er als ständiger Consulent thätig, so namentlich in der mit Papierfabrikaten, Druckerei und Typenguss verbundenen Vieg'schen Verlagsbuchhandlung für diese technischen Zweige. Die ausgezeichnete Fachkunde, Umsicht und rege Thätigkeit, sowie die seltene Gewandtheit, die Varrentrapp bei den Gewerbeausstellungen in der Stadt Braunschweig bewährte, designirte ihn als den vor Allen befähigten Vertreter des Landes bei den grossen internationalen Industrie-Ausstellungen. So fungirte er in dieser Eigenschaft als hervorragendes, einflussreiches und hochgeachtetes Mitglied der Ausstellungs-Commissionen und Preisgerichte, auf allen jenen Ausstellungen bis zur Wiener ausschliesslich, die bereits in den Anfang seiner Erkrankung fiel. — Die Württembergische Regierung zollte seinen, auf diesen Ausstellungen bethätigten, Verdiensten die Anerkennung durch Verleihung des Ritterkreuzes des Friedrichsordens.

Den letzten und entscheidenden Wendepunkt in dem vielbewegten Leben und fruchtbaren Wirken Varrentrapp's brachte die noch höhere Anerkennung seines Werthes in der 1868 erfolgten Berufung an die Stelle als Director des neu errichteten Polytechnicums in Aachen. Der ehrenvolle Antrag mit der Aussicht auf einen Wirkungskreis von ungleich bedeutenderer Tragweite in einem grossen Staat bei angemessenen Emolumenten versetzte Varrentrapp in eine eben nicht leichte Alternative. Der Bethätigung der Wissenschaft in der Praxis mit seinem ganzen Leben gewidmet, verkannte er keinen Augenblick die höhere Bedeutung der angetragenen Stelle in dieser Beziehung.

<sup>1)</sup> Ein vollständiges Verzeichniss der zahlreichen Abhandlungen würde zu weit führen, doch mögen folgende hervorgehoben werden:

Ueber Kadmiumamalgam, über Hattblei, englisches Letternmetall; über das Verhalten der Brennstoffe und der Ackererden bei erhöhter Temperatur in der atmosphärischen Luft; über unterchlorigsaures Zinkoxyd; über Entfäulung des Weingeistes; über die schwefelsaure Thonerde des Handels; über Gewinnung des Alkohols aus Holz; über Brunnenwasser und Kesselstein; über Papierfabrication und Brautmittel der Lumpen. — Zugleich mag daran erinnert werden, dass Varrentrapp auch Gelegenheit gefunden, sich als Schriftsteller bei einigen Werken zu betheiligen, z. B. bei dem Handwörterbuch der Chemie mit mehreren Artikeln.

Dagegen sprach der nur mittelbar wirkende Beruf als Leiter und Docent an einer Lehranstalt weniger seiner Befähigung und Neigung, die vorwiegend der unmittelbaren Betheiligung und dem directen Eingriff in die industrielle Praxis zugewandt waren. So gab der Gegenantrag des Vieweg'schen Verlagsgeschäft, welches ihn zu fesseln suchte, den Ausschlag, der Antrag nämlich, als Theilhaber in dieses Geschäft (statt der bisherigen Stellung als Consulent) einzutreten. Dieser Gegenantrag wurde angenommen, die Vocation nach Aachen abgelehnt.

Inzwischen war der Vorstand der genannten Verlagsbuchhandlung und langjährige Gönner und Freund Varrentrapp's, Eduard Vieweg, mit Tod abgegangen, und der Plan einer Reorganisation der technischen und baulichen Einrichtung des Geschäfts gefasst worden. Die Ausführung fiel als eine hochwillkommene und erwünschte Aufgabe dem neu eingetretenen Theilhaber zu, welcher er sich dann mit der ganzen Entfaltung seines Eifers und seiner Talente hingab. Dies um so mehr als ihn nicht nur sein bisheriger Verkehr bereits mit der ganzen Errichtung und Führung des Geschäfts und dessen Bedürfnissen bis zur Stufe des längst klar vorschwebenden Plans vertraut gemacht, sondern auch seine Betheiligung bei der trefflichen Einrichtung der Officin von G. Westermann in Braunschweig alle einschlagende Erfahrungen an die Hand gegeben hatte.

So wurde die berühmte Vieweg'sche Officin nach der gänzlichen Neugestaltung des technischen Betriebs, wie die Westermann'sche, eine Art Vorbild, von den Interessenten und Fachgenossen von nah und fern besucht. Aber auch von einer andern als der blos technischen Seite bot die neue Stellung Varrentrapp einen hohen Grad von Befriedigung. Sowie die seltene Lauterkeit und Zuverlässigkeit seines Charakters, die Offenheit seines Wesens, ihm das unbedingte Vertrauen Aller erwarb, mit denen er in Berührung kam, so befähigte ihn ebenso sehr wissenschaftliche Bildung und Kenntnisse sammt den ausgedehnten Verbindungen und freundschaftlicher Beziehung zu deren Vertretern, ganz vorzüglich zum Vermittler zwischen Autoren und Verlagsgeschäft, welches seine Wirksamkeit in überwiegender und erfolgreicher Weise den Naturwissenschaften — in erster Linie der Chemie — zuzuwenden gewohnt war. Von diesem doppelten Standpunkt aus entfaltete Varrentrapp mit einer Hingabe, wie sie die Neigung und Fähigkeit gleichmässig mit der Genugthuung und Freude an schöpferischem Wirken begründeten, eine umfassende und unermüdliche Thätigkeit im Verlauf der acht Jahre bis zum Beginn des körperlichen Leidens, welches seiner Witwirkung für immer ein Ziel setzte. Nach vorausgegangenen Klagen über Abmattung und Erschöpfung stellten sich im Herbst 1875 (und später wiederholt) Zufälle ein, die sich als Symptome eines chronischen Gehirnleidens (Meningitis) ergaben. Es nöthigte den Kranken, sich von dem Geschäftsleben völlig in den

Schooss seiner Familie zurückzuziehen, wo er nach anderthalbjähriger Krankheit sein thätiges Leben für immer am 1. März dieses Jahres schloss. Varrentrapp war zweimal und sehr glücklich verheirathet. Die erste Ehe, mit Fr. Elisabeth Kellner in Frankfurt geschlossen 1843, schied der Tod der Gattin nach 7 Jahren. In zweiter Ehe heirathete er Fr. Dorette Krüger aus Braunschweig 1852, seine nun trauernde Wittwe.

Friedrich Knapp.

#### August Husemann.

August Husemann wurde am 5. September 1833 in Stolzenau an der Weser geboren. Ursprünglich Pharmaceut, widmete er sich nach absolvirtem Hannöverschen Staatsexamen 1858 unter Wöhler und Limpricht in Göttingen dem Studium der Chemie, wurde im Sommer 1860 Assistent am physiologisch-chemischen Laboratorium, promovirte am 8. August 1860 und habilitirte sich 1862 als Privatdocent der Chemie an der genannten Universität. Von Jugend auf asthmatischen Beschwerden unterworfen, wurde er im August 1863 von einer heftigen Lungenblutung befallen, welche ihn nöthigte, den Winter 1863/64 in Italien zuzubringen. Die Rücksicht auf sein Brustleiden, für welches der norddeutsche Winter nur fördernd sein konnte, veranlasste ihn nach seiner Rückkehr, die ihm offerirte Professur der Chemie und Physik an der Knabenschule in Chur anzunehmen, an welcher er bis zum Sommer 1876 thätig war, zu welcher Zeit er seines immer weiter fortgeschrittenen Leidens wegen seine Entlassung nahm. Ein Winteraufenthalt in Meran wirkte nicht ungünstig, doch scheint eine auf der Reise in die Schweiz oder in Oberhofen am Thuner See, wo er den Juni 1877 verbrachte, zugezogene starke Erkältung eine rasche Verschlimmerung des Leidens bedingt zu haben, in Folge deren er am 17. Juli 1877 in Thusis starb.

A. Husemann hat sich um verschiedene Zweige der Chemie theils durch experimentelle Untersuchungen, theils durch grössere Lehr- und Handbücher ein bleibendes Verdienst erworben. Ein besonderes Interesse widmete er den eigenthümlichen Principien für die Heilkunde wichtiger Pflanzen, wie schon seine Inauguraldissertation beweist, in der er das chemische Verhalten des Carotins und Hydrocarotins auf Grundlage eigener Forschungen beschrieb. In der Zeit seines Göttinger Assisten- und Docentenlebens entdeckte er das Betaïn (Lycin) in *Lycium barbarum* mehrere Jahre früher, ehe Scheibler diese interessante Substanz in der Runkelrübe fand, das Glycosid Helleboreïn in *Helleborus viridis* und *niger* und das Cytisin im Gold-

regen u. a. Cytisusarten. Diese Arbeiten haben für die Phytochemie ein besonderes Interesse dadurch, dass A. Husemann zuerst mehrere durch die Löslichkeit der betreffenden reinen Pflanzenstoff in Wasser bedingte Abscheidungsmethoden in Anwendung brachte, welche später auch bei anderen Untersuchungen Resultate ergaben. Einen ebenso grossen Dienst leistete er der Phytochemie durch das in Gemeinschaft mit seinem Vetter und Schwager Prof. Th. Husemann in Göttingen bearbeitete Werk „die Pflanzenstoffe in chemischer, physiologischer, pharmakologischer und toxikologischer Hinsicht“ (Berlin, Springer, 1871), mit deren zweiten Auflage beschäftigt ihn der Tod ereilte.

Eine andere Abtheilung der Chemie, die er mit Erfolg cultivirte, ist die gerichtliche Chemie. Durch die Bearbeitung des forensisch-chemischen Theiles in dem von seinem genannten Schwager herausgegebenen „Handbuch der Toxikologie“ (Berlin, H. Reimer 1862), hat er vielen jüngeren Gerichtschemikern einen Leitfaden für ihre Untersuchungen geschaffen. Bekannt ist die von ihm entdeckte Reaction des Morphins, welche in der von ihm gegebenen Weise ausgeführt, an Beweiskraft selbst die Molybdänsäure-Reaction übertrifft. Mehrere Arbeiten, die er im Auftrage Graubündener Gerichte ausführte, gaben zu Bereicherungen der forensischen Chemie, z. B., zu einer Verbesserung des Abscheidungsverfahrens für Cantharidin Veranlassung. Mehrere Jahre hindurch hat er den forensisch-chemischen Theil in Wigger's Jahresberichten der Pharmacie bearbeitet.

Für die organische Chemie war er auch durch seine Bethheiligung an dem Supplementband zu Gmelin's Handbuch der Chemie, in welchem er die Verbindungen mit weniger als 7 At. C bearbeitete, thätig. In den ersten Jahren seiner Göttinger Wirksamkeit führten ihn Arbeiten über die Constitution des Rhodanammoniums zur Entdeckung verschiedener neuer Verbindungen, des Aethylensulfocarbonats, des Diaethylensulfürs, des Dimethylensulfürs u. a. m.

Die letzten Jahre seines Lebens hat A. Husemann besonders der genaueren Analyse verschiedener Mineralquellen Graubündens, darunter denjenigen der beiden weltbekannten Badeörter des Engadins, Tarasp und St. Moritz, gewidmet. Ueber letzteres hat er eine grössere Monographie verfasst; kleinere selbstständige Schriften publicirte er ausserdem über die Belvedraquelle bei Chur (mit Dr. Lorenz in Chur), Silvaplana, Sarnenus und die merkwürdigen eisenhaltigen Eisensäuerlinge von Sins (mit Dr. Killias in Chur). Diese Arbeiten, zunächst von eminenter Bedeutung für den Kanton, in dem er wirkte, haben auch eine solche, für die Pegologie, indem A. Husemann zuerst die von der Jahreszeit abhängige Variabilität des Gehaltes diverser Quellen in ihren fixen Bestandtheilen batoste, die ihm bei Tarasp auffiel, welche aber nach seiner Untersuchung bei St. Moritz so auffallend hervortritt, dass im Winter der Eisengehalt der Quellen

vollständig verschwindet. In enger Verbindung mit diesen Untersuchungen steht auch die Entdeckung einer zuverlässigen Fällungsmethode für Stahlwässer, welche die früher unvermeidliche Ausscheidung des gelösten Eisenbicarbonats sicher verhütet.

Das eminente Lebrtalent, welches er schon in Göttingen in seinen vielbesuchten Repetitionen und Vorlesungen über pharmaceutische und gerichtliche Chemie offenbarte, hat ihm in Chur wiederholt die Anerkennung der vorgesetzten Behörde eingetragen. Zunächst für die Zwecke des Unterrichts in der Kantonschule schrieb er 1870 einen „Leitfaden der reinen Chemie“ (Berlin, Springer) und die „Elemente der Chemie als Grundlage für den landwirthschaftlichen Unterricht“ (Aaran, Christen 1871), welche Bücher auch vielfach in anderen Schulen eingeführt sind. Der auch selbstständig herausgegebene unorganische Theil des erstgenannten Buches erschien 1876 in zweiter Auflage.

Die hauptsächlichsten Zeitschriften, an denen A. Husemann sich betheiligte, waren die Göttinger Nachrichten, die Annalen der Chemie, das N. Jahrbuch für Pharmacie, das Archiv für Pharmacie, die Oestereichische Badezeitung und die Jahresberichte der Bündener naturforschenden Gesellschaft. An den Verhandlungen der letzteren nahm er, so lange es seine Gesundheitszustand erlaubte, thätigen Antheil. Im Jahre 1870 ernannte ihn die Svenska Läkare Sällskap zum auswärtigen Mitglied. Der deutschen chemischen Gesellschaft hat er seit dem Bestehen angehört.

Theod. Husemann.

---

Nächste Sitzung: Montag, 14. Januar 1878.





## Autoren-Register.

### A.

- Abel, C. D., s. u. Pat. 223.  
 Acherson, G. R., s. u. Pat. 895.  
 Adair, A. u. Michael, A., Zur Kenntniss der aromat. Sulfone 583.  
 Adam u. Grimaux, E., Dichlormilchsäure 908.  
 Adamson, W., s. u. Pat. 1756.  
 d'Adhemar, A., s. u. Pat. 894.  
 v. Adlerskron, H. B., Dinitrosalicylsäure 1700.  
 Ador, E. u. Crafts, J., Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Toluol in Gegenwart von Chloraluminium 2173.  
 —, — u. Friedel, A., Synthese der Benzoesäure und des Benzophenons mit Hilfe des Chlorkohlenoxyds 1854.  
 — u. Sauer, A., Ueber den Stickstoffgehalt des Nitroglycerins im Dynamit 1982.  
 Aitchison, A., s. u. Pat. 906.  
 Aitken, H., s. u. Pat. 723.  
 Alexander, E. P., s. u. Pat. 906.  
 Alexeyeff, P., Bemerkung (Azonaphthalin) 873.  
 — W., Gegenseitige Löslichkeit von Phenol und Wasser und Amylalkohol und Wasser 410, von Anilin und Wasser 708. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Propylaldehyd 1739.  
 Allen, G., s. u. Pat. 1753.  
 Alport, D., s. u. Pat. 905.  
 Am Ende, C. G., s. u. Pat. 717.  
 Anderson, G., s. u. Pat. 724.  
 —, M. F., s. u. Pat. 227.  
 —, s. u. Pat. 1169.  
 Andouin, M. E. P., s. u. Pat. 716.
- Andreas, Ueber die Einwirkung von Oxalsäure auf Resorcin in höherer Temperatur 1305.  
 Andrews, W. E., s. u. Pat. 893.  
 Annahcim, J., Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Resorcin 975.  
 Anschütz, R., Vorl. Notiz über eine neue Bildungsweise von Säureanhydriden 325. Ueber die Einwirkung von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf zweiatomige, zweibasische Säuren 1881.  
 — u. Schultz, G., Ueber Phenanthrenchinon 21. 323. Ueber einen einfachen Apparat zur bequemen Bestimmung hochliegender Schmelzpunkte 1800. Ueb. die Einwirk. von Natrium auf halogensubstituirte Aniline 1802.  
 Armstrong, H. E., Thymochinon 297. Ueber die Benzolformeln von Kekulé und Ladenburg 299.  
 Aronheim, Ueber phenylirte Zinnverbindungen 2223.  
 Atcherley, R. J., s. u. Pat. 416.  
 Atkins, s. u. Pat. 2246.  
 Atkinson, R. W., Persulfocycansäure 1604.  
 Atterberg, A., Zur Kenntniss der  $\alpha$ -Derivate des Naphtalins 547. 1724. Die Terpene des schwedischen Holztheers aus *Pinus sylvestris* 1202.  
 — u. Widman, O., Neue Chloraphthaline 1841.  
 Aubin, E. und Müntz, A., Rotationsvermögen des Mannits 93. 235.  
 Auchonvolz, J., s. u. Pat. 722.  
 Austen, P. T., Patentspecificationen für die Vereinigten Staaten von Nordamerika 715. 891. 1750. 1752.

## B.

- Baerthlein, C. P., Orthonitro- und -amidobenzonitril 1713.
- Baessmann, Ueber Tribrom- und Nitrotribromsulfobenzolsäure 1539.
- Baeyer, A., Mitth. aus d. chem. Lab. d. Akademie der Wissenschaften in München. Aldehyd der Phtalsäure 123. Amidophtalsäure 124. Diphenylglycolsäure 125. Ueber das Furfurol 355. 695. 1258. Ueber die Oxyphthal-säure 1079. Ueber Regelmässigkeiten im Schmelzpunkt homologer Verbindungen 1286.
- u. Caro, H., Indol aus Aethylani-lin 692. Ueb. die Synthese des Indols aus Abkömmlingen des Anilins 1262.
- u. Tönnies, P., Ueber Furfuran-golikasäure und Furfurbutylen 1364.
- Baggeley, H., s. u. Pat. 1167.
- Bahlmann, A., Ueber Orthosulfoben-zolsäuren 317.
- Bailes, R., S., s. u. Pat. 222. 226.
- Balbiano, L., Cymol 296. 890. Ueber Chlorbuttersäure 1749.
- Bandrowski, E., Ueber Acetylendi-carbonsäure 838.
- Bantlin, A., Ueber die Umwandlung des Metanitrophenols in Trinitrore-sorein 524.
- Barbieri, J. und Meyer, V. und Forster, Fr., Untersuchungen über Umlagerungen III 130.
- und Schulze, E., Ueber das Vor-kommen eines Glutaminsäureamids in den Kürbiseimlingen 199.
- Barff, F. S., Ueberzug von Oxydul-oxyd auf Eisen 912. S. u. Pat. 1751. 1759.
- Barilari, S., Einwirkung von Salicyl-säurelösung auf Eisenfeile 1746.
- Barker, S., s. u. Pat. 891.
- Barlow, H. B., s. u. Pat. 725.
- Barnard, T. J., s. u. Pat. 721.
- Barré, Entweichen von Ammoniak beim Bruch von Stahlfaxen und -schienen 91.
- Barret, G., s. u. Pat. 894.
- Barstow, F. E., s. u. Pat. 1750.
- Barsylowsky, J., Ueber das Meta-azotoluol 2097. 2240.
- Barth, L. und Weidel, H., Ueb. d. Einwirk. d. Salzsäure auf d. Resor-cin 1464.
- Barton, W. R., s. u. Pat. 894.
- Basarow, A., Vorlesungsversuch über Torpedos 25.
- Bastian, Harnghührung d. Bacterien 239.
- de la Bastie, F. B. A. R., s. u. Pat. 416.
- Batchelor, S. B., s. u. Pat. 716.
- Bauer, A. und Schuler, J., Vor-läufige Mittheilung über eine Synthese der Pimelinsäure 2031.
- Baumann, E., Ueb. die Bild. v. Phe-nol bei der Fäulniss von Eiweisskör-pern 685. Zur Kenntniss der Phenole 686.
- Baur, J., s. u. Pat. 1758. 2245.
- Béchamp, A., Nachweis des Fuch-sins im Rothwein 236.
- Beck, C., Ueber das Dioxydiphenyl-methan 1837.
- Beckurts, H., Zur Kenntniss der Ein-wirkung von Schwefelsäure auf To-luol 943. Ueber Amidotetrabrom-sulfobenzolsäure 1537.
- und Otto, R., Eine einfache Me-thode der Darstellung von Propion-säure aus Propionitril 262. Zur Kenntniss des festen Dichlorpropio-nitrils 263. 2040. Ueberführung der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure in Monochlor-acrylsäure und Pyrotraubensäure 264. Vorl. Mitth. über das Verhalten der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure gegen mole-kulares Silber 1503. Zur Kenntniss der  $\alpha$ -Monochloracrylsäure aus  $\alpha$ -Di-chlorpropionsäure 1948. Weitere Bei-träge zur Kenntniss der  $\alpha$ -Dichlor-propionsäure 2037.
- Bedson, P. P., Ueber isomere Brom-nitro- und Bromamidophenyllessig-säuren 530. 1657.
- Beek, W., s. u. Pat. 715.

- Beetz, W., Ueb. e. Elektrolyse mit Wasserstoffentw. an beiden Polen 118.
- Behr, A., Ueb. d. Vork. v. Aconitsäure im Zuckerrohrsaft u. Colonialzucker 351.
- Behrens, J., s. u. Pat. 227.
- Beilstein, F. und Kurbatow, A., Ueb. die Chloride d. Benzols 270. Chloraniline und Nitrochlorbenzole 711. Ueber das Verhalten einiger Nitrokörper gegen Schwefelwasserstoff 1992. Ueb. Dichloraniline 2089.
- Le Bel, J. A., Ueber das Jodid des Triäthylmethylstiboniums 903.
- Bell, C. A., Ueber Derivate des Pyrrols und deren Constitution 1861.
- u. Lapper, E., Ueb. trockne Destillation d. Ammoniumsaccharate 1961.
- , J. L., s. u. Pat. 907.
- Bellamy, F. und Lechartier, G., Zink im Pflanzen- und Thierkörper 898. Verhinderung der Gährung durch antiseptische Mittel 1176.
- Bennet, A., s. u. Pat. 222.
- Bente, F., Ein billiges Gasgebläse 6.
- Benziger, E., Darstellung von Thy-mochinon, Verwandlung von Nitrothymol in das gewöhnliche Binitrothymol und Oxythymochinon 78.
- Beren des, J., Zur Kenntniss der flüchtigen Säuren des Crotonöls 835.
- Berge, F. M., s. u. Pat. 718.
- Berger, J., Schwefelhaltige Derivate des Cymols 976. Ueber Aether der Terephtalsäure 1742.
- Berglund, E., Imido- und Amidosulfonsäure 1726.
- Bernard, C. u. Ehrmann, L., Trennung von Magnesia und Kalk durch Zuckerlösung. Ersatz des Kalks d. Magnesia bei d. Zuckerbereitung 93.
- Bernthsen, A., Ueber die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Benzothiamid 36. Ueber ein isomeres Benzenyldiphenylamidin 1235. Zur Kenntniss der Thiamide einbasischer organischer Säuren 1233.
- Berthelot, Methode zur Analyse der pyrogenetischen Gase 93. Bildung der Saccharosen aus Glucosen; Oxydation des freien Stickstoffs durch Ozon 233. Ueber Verbrennungstemperatur 728. Analyse des Pariser Leuchtgases 734. Thermochemische Untersuchungen 897. 900. Untersuchung eines antiken Weines 1177.
- Betley, R., s. u. Pat. 417. 720. 1756. 1757.
- Beutnagel, H., Nitrirung von Meta-brombenzoesäure 1705.
- Bickford, D., s. u. Pat. 1752.
- Biedermann, R., Ueber die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf aromatische Diamine 1160.
- und Gabriel, S., Die Rothfärbung gelber Ziegelsteine 1548.
- Biefel und Poleck, Wirkung von Kohlendunst, Leuchtgas und Kohlensäure auf den Organismus 2224. Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase 2225.
- Billingrath, L., s. u. Pat. 715.
- Binder, F., Ueber die Additionsprodukte der Zimmtsäure 518.
- Bischof, G., Corrosion von Bleiröhren durch Flusswasser 298. S. u. Pat. 1909.
- Bizio, G., Analyse von Thermen 1101.
- Blackiston, R. u. W. C. s. u. Pat. 893.
- Blair, R., s. u. Pat. 1170.
- Blankenhorn, E., Ueb. Einwirk. von Sulfo-cyansäure in st. n. auf Alkohole 445.
- Blewitt, R. J., s. u. Pat. 1170.
- Blomstrand, C. W., Correspondenz aus Lund 1722.
- Blymyer, J. S., s. u. Pat. 1753.
- Boasson, J. B. und Nölting, E., Ueber Monomethylanilin 795.
- Bodmer, J. J. und L. R., s. u. Pat. 221.
- Böcker, A., Ueber Dinitro- u. Nitramidobenzoësäure 1702.
- Böhm, J., Ueb. Stärkebild. in verdunkelten Blattheilen d. Feuerbohne 1804.

- Böttlinger, C., Die trockne Destillation der Glycerinsäure 266. Ueber die Einwirk. von Ammoniak und Amidoderivaten auf Brenztraubensäure 362, von Anilin auf dieselbe 818. Bemerkung über Ketonensäuren 877. Zur Kenntniss der Glyoxylsäure 1084. 1243. Ein Absorptionsmittel für Kohlenoxyd 1122. Ueb. d. Zersetzung der Anilbrenztraubensäure durch Wasser 1517. Ueber Acetylenharnstoff 1923.
- Boguski, J. G. und Kajander, N., Ueber die Geschwindigkeit der chemischen Reaction 34.
- Bonfield, J., s. u. Pat. 718.
- Bonneville, H. A., s. u. Pat. 725. 1758.
- Bonta, J. W., s. u. Pat. 1751.
- Borland, J., s. u. Pat. 726.
- Bornemann, W., Ueber Chlorjod 121.
- Borodin, Apparat zur Bestimmung von Harnstoff 1105.
- Bouchardat, s. u. Pat. 2247.
- Bouchardat, G., Ueber das Rotationsvermögen des Mannits 232.
- Bougaret, Ch., Erythrophyll, Amygdalin 1173.
- Bourgoin, E. und Reboul, E., Einwirkung von Brom auf Pyroweinsäure 733. 902.
- Bousfield, G. T., s. u. Pat. 414. 1167.
- Boussingault, Rostbildung nickelhaltigen Eisens 731. Verhalten des Baryts gegen Sauerstoff in höherer Temperatur 732.
- Bouton, A. u. Grandeau, H., Ueber die Mistel 236. 731.
- Bowen, T., s. u. Pat. 1907.
- Bowing, J., s. u. Pat. 417.
- Boyes, F., Anhydriamidobenzoyloxylol 1710.
- Boyle, T., s. u. Pat. 1752.
- Brackowitzer, S., s. u. Pat. 1754.
- Bradley, S., s. u. Pat. 895.
- Brandenburg, R. u. Brunner, H. Ueber die Einwirkung von Natrium auf Monochloräthylenchlorür 1496.
- Ueber Methylviolett und Diphenylaminblau 1844.
- Brandriff, U. R., s. u. Pat. 717.
- Brennand, J., s. u. Pat. 227.
- Brewer, E. G., s. u. Pat. 726. 1911.
- Brieger, L., Ueber die flüchtigen Bestandtheile der menschlichen Excremente 1027.
- Briggs, H. B., s. u. Pat. 416.
- Britten, B., s. u. Pat. 1167.
- Brock, J., s. u. Pat. 224.
- Brogie, A., Ueber das Verhalten von Phosphorylchlorid bei höherer Temperatur 628.
- Bromilow, J., s. u. Pat. 1169.
- Brooke, A., s. u. Pat. 1752. 1907.
- Brookes, W., s. u. Pat. 1910.
- Brothers, F. W., s. u. Pat. 724.
- Brown, S., s. u. Pat. 718.
- Browne, A., s. u. Pat. 724. 1756. 1757. 1911.
- , F. D., Physikalische Eigenschaften von Homologen und Isomeren 1604.
- Brückner, A., Anhydrobasen aus Orthodiamiden und Tolylsäure 1712.
- Brumlen, L., s. u. Pat. 1751.
- Brunner, H. und Brandenburg, R., Ueber die Einwirkung von Natrium auf Monochloräthylenchlorür 1496. Ueber Methylviolett und Diphenylaminblau 1844.
- Buchanan, J. H., Ueber die im Seewasser gelösten Gase 1605.
- Buchka, K., Acetophenonderivate 1714.
- und Hübner, H., Ueber Phenoxylsäure 479.
- Buckney, E. B. u. Thomsen, A. L., Ueber Trichloressigsäureanhydrid 698.
- Bünger, M. S., s. u. Pat. 892.
- Burnard, C. F., s. u. Pat. 724.
- Butlerow, A., Amylalkohol 81. Einwirkung von Zinkmethyl (oder -äthyl) auf Bromacetylchlorür 407.
- Burkhardt, G. A. Ueber Oxyterephalsäure 144. 1273.
- Busch, J. und Wallach, O., Einwirkung von Ferrocyankalium auf

- Chloral (Dichloressigsäure) und Butylchloral (Monochlorcrotonsäure) 1525.  
Byrne, J., s. u. Pat. 1751.
- C.
- Cahne, R., s. u. P. 1752.  
Cahours, Ueb. d. Eugenol 237.  
Cailletet, Verflüssigung v. Wasserstoff, Stickstoff u. Luft 2244.  
Caillol, O. u. Cazeneuve, P., Caffein aus Thee 494. Piperin aus Pfeffer 731.  
Calderon, L., Die phys. Constanten des Resorcins 902.  
Calderwood, J., s. u. Pat. 1972.  
Calliess, Verhalten der Dibrombernsteinsäure zu Cyankalium 929.  
Cammack, J., s. u. Pat. 1759. 1906.  
Campani, G., Blei- und Mangansalze in Aschen organ. Körper 82.  
Campbell, G. E., s. u. Pat. 416.  
Cannington, E. und Shaw, J., s. u. Pat. 1167.  
Cannizzaro u. Carmelutto, Bromür u. Jodür der Santonsäure 295.  
— u. Valenti, Chlorür der Santonsäure 295.  
Carleson, J. A., Ueb. amidartige Derivate d. Naphtalinsulfonsäuren 1725.  
Carnelly, T., Hohe Schmelzpunkte 298. 299. Oxydation v. Ditolyl 2052.  
— u. Shaw, F. W., Einfluss von Schwefelammonium auf d. Wirk. verschiedener Salzlösungen auf Kupfer 907.  
— u. O'Shea, L. T., Tetrabromzinn 2243.  
Caro, H. u. Baeyer, A., Indol aus Aethylanilin 692. Ueb. die Synthese des Indols aus Abkömmlingen des Anilins 1262.  
— u. Schraube, Ueb. Diazverbindungen 2230.  
Carré, F., Kohlenstäbe für elektrisches Licht 494.  
Cazeneuve, P., Zur Kenntniss des Hämatins 727. 1176.  
Cazeneuve, P. und Caillol, O., Caffein aus Thee 494. Piperin aus Pfeffer 731.  
Cech, C. O., Ueb. die Einwirk. d. Amine auf Chloral 712. 878. Ueb. d. Dichloracetanilid 1265. Zur Charakteristik d. Monochloracetanilids 1376. Ueb. das Verhalten des Taurins im Organismus der Vögel 1461. 1740.  
— u. Schwebel, P., Zur Kenntniss der Dichloressigsäure 288. 413.  
Chadwick, H. u. Jardine, W., s. u. Pat. 724.  
Champion, P. u. Pellet, H., Volumetrische Bestimmung des Arseniks 96. Analyse comprimierter Schiessbaumwolle 785.  
Chancel, G., Nachweis der Farbstoffe im Wein 494.  
Chapman, G., s. u. Pat. 905.  
— J. E., s. u. Pat. 893.  
Charpentier, P., s. u. Pat. 1975.  
Christomanos, A. C., Zur Analyse der Chromeisensteine 10. Constitution derselben 343. Zur Kenntniss des Jodtrichlorids 434. 782. 1007. Eine neue Methode zur Bestimmung des specifischen Gewichtes zersetzlicher Körper 782. Ueb. die Wärmetönung bei Absorption von Salzsäure durch Wasser (Vorl.-Vers.) 1645.  
Christy, J., s. u. Pat. 414.  
Church, A. H., Colein 296. Ueb. Barohydrate u. Hydrohydrate 1598.  
Ciamician, G. u. Goldschmidt, G., Ueb. eine Modification der Dampfdichtebestimmung 641.  
Claesson, P., Ueb. d. Einwirkung von Rhodankalium auf Verbindungen der Monochloressigsäure 1346. 1727. Ueb. Aethylmercaptan, Verhalt. d. Alkalisulfide zum Wasser, Aethylsulfid- u. Thioglycolsäure 1727.  
Claisen, L., Untersuchungen über organische Säurecyanide 429. 844. 1663.  
Clare, G. J., s. u. Pat. 1754.  
Clark, A. M., s. u. Pat. 220. 224.

227. 726. 905. 1167. 1168. 1757.  
1975. 2245. 2246. 2247.
- Clark, G., s. u. Pat. 292.  
— W., s. u. Pat. 723.
- Classen, A., Quantitative Bestimmung von Mangan, Kobalt, Nickel u. Zink durch Fällung als Oxalate 1315. Ueb. eine neue Methode zur Trennung des Eisens von Mangan, Kobalt, Nickel u. Zink 1316. Entgegnung 1824.
- Claus, s. u. Pat. 1973. 2245.  
— A., Mitth. aus d. Univ.-Laborat. zu Freiburg i/B. Einwirkung von Natrium auf Epichlorhydrin 556. Zur Kenntniss der Mellithsäure 559. Crotaconsäure, ein neues Isomeres der Itaconsäure u. s. w. 822. Zur Kenntniss des Sulfhydantoins 824, des Anthrachinons 925. Cyankalium u. Chormaleinsäureäther 928. Ueb. die Einwirk. von Natriumamalgam auf  $\alpha$ -Nitronaphthalinsulfonsäure 1303. Ueb. die Einwirkung der Oxalsäure auf Resorcin in höherer Temperatur 1305.
- Cleaver, E. J., s. u. Pat. 1169.
- Cleland, W., s. u. Pat. 415. 907.
- Clémandot u. Fremy, E., Irisiren des Glases 490.
- de Clermont, Ph., Ueb. Sulfoharnstoffe 493.  
— u. Guiot, Rothes u. grünes Mangansulfid 728. 897. Oxydation von Metallsulfiden 899.
- Clove, P. T., Z. Kenntniss d. Naphthalins 1722.
- Cloëz, S., Kupfer im Blute des Rehes 493.
- Clouet, J. A. C. F., s. u. Pat. 418.
- Cobley, T. H., s. u. Pat. 1906.
- Cole, J., s. u. Pat. 1751.
- Coleman, J. J., s. u. Pat. 228.  
— G. S., s. u. Pat. 715.
- Colombo u. Paternò, Einw. v. Natriumamalgam auf Bromcymol 1749.
- Conrad, Ueb. d. Acetessigätherbildung 2225.  
— M. u. Hodgkinson, W. R., Ueb. eine neue Synthese aromatisirter Fettsäuren 254.
- Cook, H. W., s. u. Pat. 224.
- Cookson, N. C., s. u. Pat. 1759.
- Copie, A., s. u. Pat. 221.
- Coquillon, J., Grisoumètres 730.
- Corenwinder, Glycose in den Rübenblättern bei Abwesenheit von Zucker 93.
- Cornforth, s. u. Pat. 1166.
- Corson, J., s. u. Pat. 717.
- Cossa, A., Ueb. d. Ebullioskop 85. Fluormagnesium 294. Analyse von Predazzit u. Periklas, kryst. Magnesia 1747.  
— u. Pecile, Einwirkung v. Fluormagnesium auf Aluminium- u. Berylliumsulfat 1099.
- Cotton, Fuchsin im Wein 491.
- Counciler, C., Ueber Borsäureäther 1655.
- Counelly, J. H., s. u. Pat. 719.
- Coupe, W., s. u. Pat. 1751.
- Crafts, J. u. Ador, E., Ueb. d. Einwirk. v. Chlorkohlenoxyd auf Toluol in Gegenwart v. Chloraluminium 2173.  
— u. Friedel, A., Einwirk. von Chloriden auf Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart v. Aluminiumchlorid 1180.  
— — u. Ador, E., Synthese d. Benzoesäure u. d. Benzophenons mit Hülfe des Chlorkohlenoxyds 1854.
- Crampton, T. R., s. u. Pat. 904.
- Cresti, L., Ausfällen von Kupfer durch Elektrolyse 1099.
- Crocker, S. L., s. u. Pat. 220.
- Crookes, W., s. u. Pat. 1166.  
— u. Bayner, H., s. u. Pat. 722.
- Cross, C. F., Primärer Normalheptylalkohol u. einige Derivate 1601.
- Crow, J. R., Abkömml. v. Allylaceton 2242.
- Cruit, H. C., s. u. Pat. 716.
- Cugini, G., Farbstoff von *Boletus luridus* 1099.
- Cummings, U., s. u. Pat. 1752.

## D.

- Dahne, F. W., s. u. Pat. 221.  
 Dale, R. S. u. Schorlommer, C.,  
 Umwandlung des Aurins in Rosanilin  
 1016. 1123. 1602.  
 Dal Sie, G., Ueb. Pflanzentalg 1381.  
 Damour, A., Natürliches Eisen von  
 St. Catharina 730.  
 Dana, T., s. u. Pat. 1751.  
 Danvers, F. C., s. u. Pat. 221.  
 Danbrée, Natürliches Eisen v. St. Ca-  
 tharina 731,  
 David, J. B., s. u. Pat. 716.  
 Davis, G. E., s. u. Pat. 2245.  
 Deacon, H. s. u. Pat. 221. 225. 228.  
 414. 1908.  
 Dean, R., s. u. Pat. 719.  
 Debray, Trennung der Platinmetalle,  
 Darstellung des Iridiums 236.  
 Deere, J., s. u. Pat. 225.  
 Dehérain, P. u. Vesque, J., Ueb.  
 Gasabsorption und -emission d. Wur-  
 zeln 1173.  
 Deiss, s. u. Pat. 1973.  
 Delachanal u. Mermét, Gallium im  
 Destillationsrückstande von Zink 91.  
 Demarçay, E., Einwirkung von Phos-  
 phorpentachlorid auf Acetessigäther  
 u. Derivate 732. 1177. Einwirkung  
 von Kali auf Bromacetvaleriansäure-  
 äther 1176.  
 Demole, E., Notiz üb. d. Tartronsäure  
 1788. Aetherbildung mittelst Chlor-  
 wasserstoff bei niedriger Temperatur  
 1790.  
 Dennis, J. H., s. u. Pat. 721.  
 Destrem, A. u. Frebault, A., Ein-  
 wirkung v. Natriumphosphat auf Cal-  
 cium-, Barium-, Magnesium-, Zink-  
 u. Mangancarbonat 1180.  
 Deville, H. St. Claire, Avogadro's-  
 ches Gesetz 899.  
 Dewar, J., Leucolinssäure, Pyridin,  
 Pyrrol 736.  
 Dibben, F., s. u. Pat. 716.  
 Diehl, T., Ueb. Halogenabkömmlinge  
 des Anthracens 403. 1233.  
 Diehl, T. u. Morz, V., Ueb. Derivate  
 d. Naphthochinons 2034.  
 Graf de Diehnheim-Brochocki, T.,  
 s. u. Pat. 2246.  
 Dietrich, M., s. u. Pat. 717.  
 Dippert, W., s. u. Pat. 893.  
 Ditte, A., Doppelverbindungen von  
 Calciumsulfat mit Alkalisulfaten 234.  
 Dittmar, C. F. W. E., s. u. Pat. 725.  
 Dixon, F., s. u. Pat. 719. 721.  
 — J. A., s. u. Pat. 904. 1906.  
 — J. W., s. u. Pat. 892.  
 Doebner, O., Ueb. d. Synthese von  
 Oxyketonen durch Einführung von  
 Säureradikalen in Phenole 1968.  
 — u. Stackmann, W., Benzoylpheno-  
 nol 1969.  
 Doer, W. H., Berichtigung (Azonaph-  
 talin) 772.  
 Donath, J., Verhalten des Hydroxyl-  
 amins gegen alkal. Kupferlösung 766.  
 van Dorp, W. A. u. Hoogewerff,  
 S., Ueb. d. Oxydation einiger stick-  
 stoffhaltigen Verbindungen mit Fer-  
 manganat 1936.  
 Douchy, A. L., s. u. Pat. 1753.  
 Douglass, J. H., s. u. Pat. 1752.  
 Dow, D., s. u. Pat. 725.  
 Dragoumis, E. J., Vorl. Notiz über  
 eine Methode zu Temperaturbestim-  
 mungen 1648.  
 Dresser, F., s. u. Pat. 1170.  
 Droeze, J. H., Die Löslichkeit des  
 Gypses in Wasser und einigen Salz-  
 lösungen 330.  
 Duchez, J., s. u. Pat. 716.  
 Ducla, Bereitung reiner Thonerde 1172.  
 Ducournau, J., s. u. Pat. 1170.  
 Duffy, J., s. u. Pat. 718.  
 Dufrené, H. A., s. u. Pat. 723.  
 Duncan, J., s. u. Pat. 1168. 1169.  
 1912. 1972.  
 Dunn, A. M., s. u. Pat. 894.  
 Dupré, Apparat zur Harnstoffbestim-  
 mung 903.  
 Durham, W., s. u. Pat. 905.  
 Duroux, L. J., s. u. Pat. 715.  
 Dusch, H., s. u. Pat. 1750.



- Dussaud, P. J., s. u. Pat. 716.  
 Du villier, E., Platinrückstände 728.  
 Dyckerhoff, K., Beiträge zur Kennt-  
 niss des gechlorten Acetophenons  
 119. 531.
- E.
- Eames, C. J., s. u. Pat. 1753.  
 Eaton, M. B., s. u. Pat. 1755.  
 Ebermayer, Kohlensäuregehalt des  
 Bodens 2234.  
 Ecclels, J. P., s. u. Pat. 905.  
 Edgar, C., s. u. Pat. 1750.  
 Edger, u. Proctor, Espartoschlacke  
 912.  
 Ehrhardt, L. H. G., s. s. Pat. 716.  
 Ehrmann, L. u. Bernard, C., Tren-  
 nung der Magnesia vom Kalk durch  
 Zuckerlösung. Ersatz des Kalks durch  
 Magnesia bei der Zuckerbereitung 98.  
 Ekman, G. u. Petersson, O., Ueb.  
 d. Atomgewicht d. Selens 1725.  
 Ekstrand, A. G., Trinitronaphtol 1232.  
 Sulfosäuren d. Retens 1725.  
 Elbers, A. D., s. u. Pat. 715.  
 Elcock, C., s. u. Pat. 220.  
 Eltekoff, A., Isocrotylbromür und  
 Derivate 1902. Aethylenbild. 1903.  
 Ueb. Amylene u. Valerylen 1904.  
 2057. Abscheid. v. Haloidwasserstoff-  
 elementen aus d. Haloidverbindungen  
 der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  2058.  
 — u. Lagermarck, H., Ueber die  
 Einwirkung von Schwefelsäure auf  
 Acetylen 637. Isocrotylbromür und  
 Derivate 704. Aethylvaleryloxyd 706.  
 Structur d. Amylene 707.  
 Elwes, R. G., s. u. Pat. 416.  
 Embley, H., s. u. Pat. 906.  
 Emmerling, A., Zur Kenntniss pflan-  
 zenchemischer Vorgänge 650.  
 Engelbrecht, Th. u. Ladenburg,  
 A., Derivate des Thymols 1218.  
 Engström, N., Analysen v. Orthit,  
 Vasisit, Erdmannit, Tritomit u. Ar-  
 chenit 1727.  
 Erereth, C. J., s. u. Pat. 1753.  
 Erlenmeyer, E., Ueb. d. Constitution  
 des Radicals  $C_2H_5$  in dem Eugenol  
 und Anethol 628. Notizen (Das  
 Wasser als Oxydations- und Reduc-  
 tionsmittel 634, Oxydation der Hy-  
 droxyfettsäuren 635, Halogensubstitu-  
 tionsprodukte der Fettsäuren 636,  
 Ueb. d. Oxydation d. Fettsäuren 637.)  
 Ermatinger, J. H., s. u. Pat. 725.  
 Etard, A., Einwirkung des Chromyl-  
 chlorids auf Toluol, Hexan u. Essig-  
 säure 236, auf Benzol, Nitrobenzol  
 u. Phenol 996, auf Nitrotoluol u. Di-  
 brombenzol 736, auf Hexan u. Amyl-  
 chlorid. Bereitung von Alkalinitriten  
 941. Ueb. Chromsalze 1174.  
 Eurich, C., s. u. Pat. 1755.  
 Everitt, W. E. s. u. Pat. 2247.
- F.
- Fahnejeim, G., s. u. Pat. 2245.  
 Farley, P., s. u. Pat. 718.  
 Faure, s. u. Pat. 1972.  
 Felice, V., s. u. Pat. 223.  
 Field, F., s. u. Pat. 725.  
 Fileti, M., u. Schiff, R., Zur Con-  
 stitution des Cyanamids 425.  
 Finney, J., s. u. Pat. 1166.  
 Fischer, E., Ueb. arom. Hydrazin-  
 verbindungen 1331.  
 — F., Ueber die Zusammensetzung der  
 aus der Potascheofen entweichenden  
 Rauchgase 1510.  
 — O., Ueber die Phtaleine von ter-  
 tiären aromatischen Basen 952.  
 Ueb. d. Salicin d. Methylanilins  
 954. Ueb. Monobenzoyldimethylanil-  
 in 958. Ueb. d. Einwirkung d. sal-  
 petrigen Säure auf substituirte Säure-  
 amide 959. Ueb. Condensationspro-  
 dukte tertiärer arom. Basen 1623.  
 Fisher, W. W., Gallium 2241.  
 Fittica, F., Ueb. Nitrobenzoesäuren  
 481. Ueb. Benzoënitrobenzoesäuren  
 486. Synthese von Nitrosäuren 489.  
 Ueb. einen der vierten Nitrobenzoes.  
 entsprend. Nitrobenzaldehyd 1630.  
 Fittig, R., Mitth. aus d. chem. Institut

- d. Univ. Strassburg. Zur Kenntniss d. sogen. ungesättigten Verbind. 513.
- Fittig, R. u. Gebhard, E., Ueb. d. Fluoranthren, einen neuen Kohlenwasserstoff im Steinkohlentheer 2141.
- u. Landolt, A., Ueb. d. Beziehungen zwischen Fumarsäure u. Maleinsäure und zwischen Citra- u. Mesaconsäure 516.
- u. Hillebrand, W. F., Ueb. die Constitution der Chinasäure 528.
- Fitz, A., Ueb. Schizomyceten-Gährungen II. (Glycerin, Mannit, Stärke, Dextrin) 276. Gährungen d. Glycerins 2226.
- Fitzgerald, D. G. s. u. Pat. 219. 721.
- Fixsen, B., s. u. Pat. 1709.
- Flawitzky, F., Structur des Amyl-glycols 230. Ueb. Amylene 2059. Structur der Glycole 2240.
- u. Kriloff, P., Ueb. Valerylene 1102. 2240.
- Fleischer, A., u. Hankó, W., Ueb. d. Destillationsprodukte der Xanthogenate 1293.
- u. Nemes, G., Ueb. d. Einwirkung der Salpetersäure auf Carbanilid 1295.
- Flight, Indium in einer Blende von Durham 2054.
- Forrer, K., u. Gnehm, R., Ueb. Darstellung einer Toluoldisulfosäure 542. 1276.
- Forster, Kohlensäureausscheidung v. Kindern 2236.
- Forster, Fr., Meyer, V., u. Barbieri, J., Untersuchungen über Umlagerungen III. 130.
- Fowler, C. L., s. u. Pat. 719.
- Franchimont, A. P. N., Ueb. d. Gefrierpunkt des Aethyläthers 830. Glucose- u. Levulosederivate 994.
- Frauck, Cyankalium u. Chormaleinsäureäther 928.
- Frankland, Apparat für Gasanalyse 1599.
- Frobault A., u. Destrem, A., Einwirkung von Natriumphosphat auf Calcium-, Barium-, Magnesium-, Zink- u. Mangancarbonat 1180.
- Fremy, E., Analysen der Pflanzen-gewebe 90. Bestandtheile des Chlorophylls 1175.
- u. Clémendot, Irisiren des Glases 490.
- Frerichs, F., Ueb. eine neue Methode Kohlenstoffverbindungen zu analysiren 26. Benzanilid u. Bernsteinsäurechlorid 1720.
- u. Kabe, Jodeyan u. Amide 1715.
- u. Meyer, C., Einwirkung v. Acet-, Benzanilid auf Acetylchlorid, Bernsteinsäurechlorid 2165.
- Fresenius, R., Schwefelwasserstoff in alkal. Säuerlingen 688.
- Fricke, W., Anhydrotoluyldiamidoxylol 1713.
- Friedel, A. u. Craft, J., Einw. v. Chloriden auf Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart v. Aluminiumchlorid 1180.
- u. Ador, E., Synthese d. Benzoesäure u. d. Benzophenons mit Hülfe des Chlorkohlenoxyds 1854.
- Friedel, Ch., Ueb. Monochlormethyl-oxyl 492.
- Friedländer, P., Eine neue Säure aus dem Phenanthrenchinon. (Ueb. Diphenylglycolsäure) 125. 534.
- Friswell, R. J., u. Greenaway, A. J., Platincyanthallium 1604. 1858.
- Frost, M., s. u. Pat. 719.
- Frühling, R. u. Schulz, J., Neue Darstellung von Betaïn 1070.
- Frusser, E. J., s. u. Pat. 1752.
- Fuchs, Fr. u. Pinner, A., Z. Kenntnis des Chlorals 1058.
- Funaro, A., Bestimmung u. Trennung von Eisen u. Mangan durch Ammoniumbenzoat oder -succinat 1853.

## G.

- Gabba, L., u. Textor, O., Einfluss des Wassers in d. Seidenindustrie 85.
- Gabriel, S., Ueb. Disulfocyanbenzol 184. Ueb. Orthoformeisensäureäther 185.

- Gabriel, S. und Biedermann, R., Die Rothfärbung gelber Ziegelsteine 1548.
- u. Michael, A., Ueb. die Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf Säureanhydrid 391. 1551. 2199.
- Gaess, Zur Kenntniss des Anthrachinons 925.
- Gainé, Dixon u. Rocklife s. u. Pat. 904.
- Gallois, N. u. Hardy, E., Strophanthin u. Inein im Pfeilgift 492.
- Gardner, D. R., s. u. Pat. 222.
- E. V., s. u. Pat. 1975.
- Garrigon, Vorkommen von Quecksilber in einem Mineralwasser 1173.
- Garton, W., s. u. Pat. 1906.
- Gaskell, H., s. u. Pat. 223.
- Gaudchaux-Picard, E., s. u. Pat. 2246.
- Gautier, A., Verfälschungen d. Weins 92. Gerbstoff des Weins 1179. Gemässigte Oxyd. d. Glycerins 1180.
- u. Girard, Ch., Gefärbte Weine 491. Gemässigte Oxydation d. Gerbsäure 1180.
- Gayon, U., Verlust des rohen Rohrzuckers an kryst. Zucker 785. Verhinderung der Gährung durch antiseptische Mittel 1177.
- Geary, F., s. u. Pat. 227.
- Gebhard, F. u. Fittig, R., Ueb. d. Fluoranthen, einen neuen Kohlenwasserstoff im Steinkohlentheer 2141.
- Gedge, W. E., s. u. Pat. 228. 416. 2247.
- Gérard, s. u. Pat. 2247.
- Gerber, Einwirkung der Chloride auf Natriumbichromat 1173.
- v. Gerichten, E., Ueb. einige Cymol-derivate 1249. 2229.
- Gerland, B. W., Ueb. die Trennung der Vanadsäure v. d. Alkalien als Ammoniumvanadat 1216. Ueb. die Analyse der Vanadsulfate und ihrer Doppelsalze mit den Alkalien 1513. Ueb. d. Anwendung des Vanads zur Titerstellung der Permanganatlösung 1516. Ueb. d. Sulfate d. Vanad-tetroxyds 2109.
- Gernez, D., Uebersättigte Lösungen des Natriumsulfats 901.
- Gerstl, R., Patentspecificationen für Grossbritannien und Irland 219. 414. 720. 904. 1166. 1756. 1906. 1972. 2244. Correspondenzen aus London 296. 907. 1597. 2050. 2241. die Chemie auf d. Br. Assoc. 1761.
- Gibbs, W., Correspondenz a. Amerika: Ueb. complexe anorganische Säuren 1384. Ueb. d. Bereitung des Stickstoffs 1387.
- Giesel, F. u. Liebermann, C., Ueb. d. Reductionsprodukt d. Chinizarins 606.
- Gieseler, G., s. u. Pat. 392.
- Gill, C. H., s. u. Pat. 1759. 1973.
- — F. N. G., s. Pat. 906.
- — J. P., s. u. Pat. 891. 1753.
- Girard, Ch. u. Gautier, A., Gefärbte Weine 491. Gemässigte Oxydation der Gerbsäure 1180.
- Glachet, A., s. u. Pat. 1750.
- Gladstone, J. H., Talgkerzen, die lange der Einwirkung v. Seewasser ausgesetzt waren 1764.
- u. Tribe, Bereitung des Kupfer-Zink-Elementes 909.
- Gnehm, R., Correspondenzen aus Zürich 85. 402. 975. 1272. 1740.
- u. Forrer, K., Ueb. Darstellung einer Toluoldisulfosäure 542. 1276.
- u. Wyss, G., Ueb. Derivate des Diphenylamins 1276. 1318.
- Göltschke,  $\beta$ -Nitrosalicylsäure 1699.
- Göttig, Chr., Notiz zur Synthese der Aldehyde 8. Ueb. einen neuen Aether d. Glycerins 1817.
- Goldschmidt, A. u. Liebermann, C., Ueb. Acetylidenimidsilbernitrat 2179.
- Goldschmidt, G., Ueb. d. Idryl 2022.
- u. Ciamician, G., Ueb. eine Modification der Dampfdichtebestimmung 641.
- Goppelsröder, F., Elektrolytisches Anilinschwarz 729.

- Gorgen, A., Ueb. Manganverbindungen 288.
- v. Gorup-Besanez, E., Glutaminsäure aus dem Saft der Wickenkeimlinge 780.
- Gouy, Metallspectren 490.
- Gradmann, A. u. Michler, W., Z. Kenntniss d. Dimethylanilins 2078.
- Graeff, Ueb. d. Einwirkung v. Natriumamalgam auf  $\alpha$ -Nitronaphtalin-sulfonsäure 1303.
- Gramp, F., Zwei Vorlesungsexperimente 1684.
- Grandeau, H. u. Bouton, A., Ueb. die Mistel 236. 731.
- Green, S., s. u. Pat. 895.
- W., s. u. Pat. 1167.
- Greenaway, A. J. u. Friswell, R. J., Platineanthallium 1604. 1858.
- Greening, F., s. u. Pat. 414.
- Gregg, W. H., s. u. Pat. 719.
- Grete, E. A. u. Zoeller, Ph., Ueb. Ammoniumnitritbildung 2144.
- Grier, W. F., s. u. Pat. 1975.
- Griess, P., Neue Untersuchungen üb. Diazverbindungen 525. Ueb. Orthoazobenzoësäure 1868.
- Griessmayer, V., Ueb. die Peptone der Würzen 617.
- Griffiths, T., s. u. Pat. 720.
- u. Thompson, s. u. Pat. 417.
- Grimaux, E., Einwirkung von überschüssigem Barytwasser auf Bibrompyrotrabensäure 903.
- u. Adam, Dichlormilchsäure 903.
- Grimshaw, H., Diamyl 1602.
- Grosheintz, A., Bereitung krystall. phosphoriger Säure 1174.
- v. Grote, A. u. Tollens, B., Einiges üb. Levulinsäure 1440.
- Groth, Krystallmessungen isomerer Benzolsubstitutionsprod. 2231.
- Groves, C. E. u. Stenhouse, J., Dinitroso- und Dinitro-Orcin 274. Ueber Gardenin 911. Beiträge zur Geschichte der Naphtalinreihe 1597.
- Grube, L., Nitramidobenzoësäure 1703.
- Gruber, M. u. Weidel, H., Ueb. d. Einw. v. Brom auf d. Triamidophenol bei Gegenwart von Wasser 1137.
- Grüneberg, C., s. u. Pat. 2245.
- Gschwind, C. W., s. u. Pat. 895.
- Guareschi, J., Nitro-, Bromnitro-, Bibrom- und Brombinitronaphtalin 294. Einw. v. Kaliumcyanat auf Asparagin 1747. Tribromacetamid 1749. Ueb. abnorme Dampfdichten 2055.
- Guclton, R., s. u. Pat. 718.
- Guillemare, Conservirte Gemüse 897.
- Guiot u. de Clermont, Ph., Rothes u. grünes Mangansulfid 728. 897. Oxydation von Metallsulfiden 899.
- Gustavson, G., Ueb. eine neue Bromirungsmethode arom. Kohlenwasserstoffe in Gegenwart v. Aluminiumbromid 970. 1101.
- Guthrie, Ueb. Kryohydrate 2222.

## H.

- Haarmann, L., s. u. Pat. 1977.
- Haas, H. S., s. u. Pat. 417.
- Habermann, J., Ueber die Methylierung des Resorcins 867. Ueber das Glycyrrhizin 870. Zur Wahrung der Priorität 1225.
- Haddam, H. J., s. u. Pat. 417.
- Hagenbach, Phosphorescenz und Fluorescenz des Flusspaths 2232.
- Hahn, H., s. u. Pat. 1166.
- Hake, H. W. und Kingzett, C. T., Ueb. eine neue organ. Reaction 298.
- Hall, L. B. und Remsen, J., Ueb. d. Oxydation der Mesitylsulfosäure 1039.
- Haller, A., Einwirkung des Chromylchlorids auf Anthracen 734.
- Hallock, E. J., Ein neuer Vorlesungsversuch 1955.
- Hallsworth, L. und Bailes, R., s. u. Pat. 222. 226.
- Hammerschlag, W., Einige Bromderivate des Anthracens 1212.
- Hanemann, L., Anhydrotoluyldiamidobenzol 1712. Dinitrosuccinaphtyl- und Tetranitrosuccinaphtyl 1713.

- Hanhardt, U. und Michler, W., Ueber Dimethylamidophenylglyoxal-säure 2081.
- Hanmann, Reactionen des Dimethylanilins 403. 1235.
- Hanko, W. u. Fleischer, A., Ueber die Destillationsprodukte der Xanthogenate 1293.
- Hannay, J. B., Calciumsulfate 296. Dehydriren wasserhaltiger Verbindungen 1593. Neue Reaction für Mangan 2052.
- Hanriot, Einwirkung von Cyankalium auf Monochlorhydrin (Dioxybuttersäure) 727.
- Hanson, J., s. u. Pat. 722.
- Harcourt, A. V., Eine neue Lichteinheit f. photom. Messungen 1764.
- Hardy, E. und Gallois, N., Strophantin und Inein im Pfeilgift 492. — T. E., s. u. Pat. 219.
- Hargreaves, J., s. u. Pat. 224. 1907.
- Harries, T., s. u. Pat. 1171.
- Hart, E. und Remsen, I., Ueber isomere Sulfosäuren aus Paranitrotoluol 1046. — H. W., s. u. Pat. 222. 223. 905.
- Hartley, W. N., Flüssigkeiten in Höhlungen von Mineralien 297. 1762. Asbestpappe 1598.
- Hasenclever, R., s. u. Pat. 415.
- Hassal, A. H., s. u. Pat. 722.
- Hasse, G., Ueber die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf substituirte Phenole in alkalischer Lösung 2185.
- Hautefeuille u. Troost, Bildung von Körpern bei einem über ihrer Zersetzungstemperatur liegenden Hitze-grad aus ihren Zersetzungsprodukten 1172.
- Hawkins, J. J., s. u. Pat. 1750.
- Hayhoe, H. P., s. u. Pat. 906.
- Haythorne, J., s. u. Pat. 725.
- Hehner, O. s. u. Pat. 722.
- Heintz, W., Zur Klärung 261.
- Heinzelmann, Ueber Metadisulfobenzol-säure 1537.
- Heinzerling, C., s. u. Pat. 722. 225.
- Hell, C., Einwirk. von feinvorth. Silber auf Bromisobuttersäureäther 2229. — und Medinger, E., Ueber die Oxydation der im Rohpetroleum enthaltenen Säure  $C_{11}H_{20}O_2$  451. — u. Mühlhäuser, O., Ueber Essigsäuredibromid 2102. — und Waldbauer, A., Ueber die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Monobromisobuttersäure 448.
- Hellon, R. und Oppenheim, A., Ueber Propionylpropionsäureäther u. über die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf Acetessigäther 699. 861.
- Henninger, A., Correspondenzen aus Paris 89. 232. 490. 727. 896. 1171.
- Henry, L., Ueber die Dichlorpropionsäure (Berichtigung) 1854. Ueber die Aetherbildung der organischen Säuren mittelst Salzsäure 2041.
- Hensgen, C., Einwirkung trockener Salzsäure auf Sulfate 259.
- Hepp, P., Ueber Monomethylanilin 327. — Ueber einige Aldehydverbindungen 1649. Ueber Azophenetol 1652. Ueber eine neue Bildungsweise von Hydrochinon 1654.
- Herrmann, F., Ueber das Einwirkungsprodukt der Alkalimetalle auf den Bernsteinsäureäthyläther 107. Eine neue Entstehungsweise der Salicylsäure 646.
- Hersey, C. H., s. u. Pat. 1755.
- Herzfeld, H., Ueber Abkömmlinge des Paraoxybenzaldehyds 1267. 2196. — u. Tiemann, F., Ueber Abkömmlinge des Paraoxybenzaldehyds 63. 213. Zur Synthese des Cumarins aus Salicylaldehyd 283.
- Hesse, O., Ueber einige Flechtenstoffe 1324. Beitrag zur Kenntniss des von Henry und Delondre Chinidin genannten Alkaloids 2149. Ueber die Alkaloide der Chinarinden 2152. Zur Kenntniss der Pereiro-Rinde 2162. — und Jobst, J., Ueber einige Bestandtheile der Cotorinden 249.

- Hessert, J., Ueber den Aldehyd der Phtalsäure 123. 1445.
- Heumann, K., Ueber Silberultramarin 991. 1838. Einwirkung der Haloidalkalien auf dasselbe 1345.
- Heymer, Th., Chloracrylsäure 567.
- Hill, H. B., Ueber einige Produkte der Destillation des Holzes bei niedriger Temperatur 936.
- , W. N., s. u. Pat. 715.
- Hillebrand, W. F. und Fittig, R., Ueber die Constitution der Chinasäure 523.
- Hills, F. C., s. u. Pat. 227.
- Hintz, E., Ueber das Pyren 2141.
- Hodgkinson, W. R. u. Conrad, M., Ueber eine neue Synthese aromatisirter Fettsäuren 254.
- Hoening, M. u. Rosenfeld, M., Zur Kenntniss des Traubenzuckers 871.
- van't Hoff, J. H., Die Grenzebene, ein Beitrag zur Aetherbildung 669. Chlorbromkohlenstoff aus Trichloressigsäure 678. Ueber den Zusammenhang zwischen optischer Activität und Constitution 1620.
- Hofman, A. W., Zur Kenntniss des Chrysoidins 213. Noch ein Wort über dasselbe 388. Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. A. Kern: Ueber die Darstellung des Monomethylanilins 588. Versuche über die Einwirkung des Chlor-, Brom- und Jodmethyls auf Anilin 591. Zur Geschichte der Dampfdichtebestimmung 962. Ueber das Polysulphydrat des Strychmins 1087. Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Isonitrile 1095. Ueber einen neuen Farbstoff 1373. Nekrolog auf A. Oppenheim 2962.
- Holliday, T., s. u. Pat. 221.
- Hoogewerff, S. u. van Dop, W. A., Ueber die Oxydation einiger stickstoffhaltiger Verbindungen mit Permanganat 1936.
- Hopkinson, J., s. u. Pat. 225.
- Hoppe-Seyler, F., Ueber Gährungen, Antwort auf einen Angriff des Hrn. Moritz Traube 693.
- Horstmann, A., Ueber die relative Verwandtschaft des O zu H und CO 1626.
- Howard, T., s. u. Pat. 721.
- Hübner, H., Mittheil. aus dem Göttinger Laborat. Salicylsäure und Salpetersäure 1697. Ueber Dinitro- u. Nitramidobenzoësäure 1702. Ueber einige Bi- und Tribrom- und Hydroxybibrombenzoësäuren 1704. Para-, Meta- und Orthonitrobenzanilid und Salpetersäure 1708. Anhydrobasen 1710. Orthonitro- und Orthoamidobenzonitril 1713. Derivate von Acetophenon 1714. Ersetzung einer Diazogruppe durch die Sulfogruppe, Jodecyan und Amide 1715. Benzanilid und Bernsteinsäurechlorid, Ueber die Einwirkung von Jodamyl und Jodamyl u. Jod auf Anhydrobenzoyldiamidobenzol 1720. Ueber die Einwirkung von Säurechloriden auf die Abkömmlinge von Amidon 2165.
- und Buchka, K., Ueber Phenoxyssäure 479.
- Huet, A. F., s. u. Pat. 1169.
- Hughes, E. T., s. u. Pat. 224. 226.
- Humbert, A. u. Piccard, J., Ueber eine Resorcintrisulfosäure 182.
- Humphrey, A. S., s. u. Pat. 892.
- , C., s. u. Pat. 1908.
- Hunäus, P. und Wallach, O., Zur Kenntniss der gechlorten Acrylsäuren 567.
- und Zincke, Th., Ueber Styrolenalkohol 1486.
- Hunnius, H., Ueber Acetophenonderivate 2006.
- Hunstone, W. H., s. u. Pat. 221.
- Hunt, B., s. u. Pat. 1977.
- Husemann, T., Nekrolog auf A. Husemann, 2297.
- Hutchinson, H., s. u. Pat. 1756.
- W., s. u. Pat. 1170.

## I.

- Iles, M. W. und Reimsen, I., Ueber die Oxydation der Sulfosäuren des Metaxylols 1042.
- Imray, J., s. u. Pat. 416. 1170.
- Irwin, T. W., s. u. Pat. 892.
- Isenbeck, A., Ueber die Säuren im Römisch-Kamillenöl 513.
- Iwanoff, J., Ueber das Verhalten v. Chlorlithium-, Chlornatrium- und Chlorkalium-Lösungen zum Boden 709.
- J.
- Jackson, C., L. Notiz über die Base  $C_{13}H_{13}N$  aus dem Nachlauf des Anilins 960.
- und Lowery, W., Ueber Parabrombenzylverbindungen 1209.
- , H. und Milburn, R., s. u. Pat. 228.
- Jacob, C. M., s. u. Pat. 1754.
- Jacobsen, O., Mitth. aus d. Univers.-Laborat. zu Rostock. Ueb. d. Entstehung der Benzolkohlenwasserstoffe bei der trockenen Destillation 853. Ueb. das Phoron-Cumol 855. Ueb. abnorme Löslichkeitsverhältnisse des xylidinsäuren Zinks 859. Gewinnung v. Paraxylol aus Theeröl 1009, v. Orthoxylol 1010. Vorl. Notiz über Derivate der Xylole 1014.
- Jäger, E., Abkömmlinge von Dithymyltrichloräthan 298.
- Jaffe, M., Ueb. d. Verhalten der Benzoesäure im Organismus d. Vögel 1925.
- und Meyer, H., Ueber die Entstehung der Harnsäure im Organismus der Vögel 1930.
- Jannasch, P., Darstellung des Durols vom Parabrombenzol aus 1354.
- Japp, F. R. und Schultz, G., Ueber das Vorkommen von Methylantracen im Steinkohlentheer 1049. Ueber Phenanthrencarbonsäure 1661.
- Jardine, W., s. u. Pat. 724.

- Jehn, C., Ueber Werthbestimmung d. Essigs 2108.
- Jensen, P., s. u. Pat. 220. 907. 1906.
- Jobst, J. und Hesse, O., Ueber einige Bestandtheile der Cotorinden 249.
- Johnson, E. E., s. u. Pat. 1169.
- , G. S., Trijodkalium 296.
- , H. M., Para-, Meta- und Ortho-nitrobenzanilid und Brom 1709.
- , J. H., s. u. Pat. 219. 220. 224. 228. 415. 416. 721. 722. 724. 1759. 1760. 1911. 1912. 1973. 1974. 1977. 2245.
- , S. E., s. u. Pat. 1169.
- , S. H., s. u. Pat. 220.
- Johnston, J. J., s. u. Pat. 1751.
- Jones, s. u. Pat. 2245.
- , E. W. T., s. u. Pat. 904.
- , G., s. u. Pat. 723.
- und Pruen, S. P., Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure 908.
- , W., s. u. Pat. 227.
- Jorman, W., s. u. Pat. 891.
- Joubert und Pasteur, Entwicklung von Bacterien im Harn 233. Verbreitung derselben in der Natur 390. Gift der schwarzen Blatter 1171.
- Judson, E., s. u. Pat. 2247.

## K.

- Kaemmerer, H., Die directe Verbrennung des Stickstoffs als Vorlesungsexperiment 1684.
- Kajander, N. und Boguski, J. G., Ueber die Geschwindigkeit der chemischen Reaction 34.
- Karetnikoff, Einwirkung von Silberoxalat auf Aethylen- und Propylenbromür 410.
- Kaschirsky, M., Einwirkung einiger Metalloxyde auf Glycolchlorhydrin 1140.
- Kastropp, A., Vorl. Mitth. über neue Bildungsweisen d. Phenetols 1685.
- Kayser, A., s. u. Pat. 718.
- Keith, N. S., s. u. Pat. 892.

- Kellner, Eiweisszerfall und Verdauung 2235.
- Kenyon, H., s. u. Pat. 415.
- , S., s. u. Pat. 725.
- Kern, A., Ueber die Darstellung von Monomethylanilin 195.
- , O. und Pini, J., Benzoylchlorid und Orthoamidobenzoësäure 1713.
- , S., Bestimmung des Chromgehalts im Chromeisenstein 413. Des Mangans in Mangan-eisenlegirungen 975. In manganhaltigen Eisenerzen 1105. Ueber Davyum 1738.
- Kessel, Fr., Ueber gebromte und gechlorte Aethyläther 1667. 1994. Einwirkung von Jod auf das Aethyliden-oxychlorid 1676. Beitrag zur Kenntniss der Doppelsalze des unterschwefligsauren Kupferoxyduls 1677. Berichtigung hierzu 2000.
- Kiernan, J., s. u. Pat. 1755.
- Kimnich, C., Zur Kenntniss der Methazonsäure 140.
- de Kinder, J., s. u. Pat. 1758.
- Kingsford, C., s. u. Pat. 223.
- Kingzett, C., Ueber Cacaobutter 2243.
- und Hake, H. W., Ueber eine neue organische Reaction 298.
- und Zingler, M., s. u. Pat. 1757. 1912.
- Klein, Fr. u. Pinner, A., Umwandlung der Nitrile in Imide 1889.
- Klinger, H., Ueber Thialdehyde 1877. Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Schwefel 1880.
- Klobukowski, W., Ueber die E. Kopp'sche Methode der Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen 290. Zur Kenntniss des Azonaphthalins 570. Zur Kenntniss der Rufigallussäure 880.
- Knapp, F., Nekrolog auf F. Varrentrapp 3291.
- Knecht, W., Acetylamin 88. Dampfdichte der Isocyan-säure und Nitrosokörper 978, des Piperonals 1274, d. Retons, Fluorens und Chrysens 2073.
- Knight, H., s. u. Pat. 1757.
- Koebig, J., Ueber die Säuren im Römisch-Kamillenöl 513.
- Köhler, H. u. Michaelis, A., Ueber Phenylphosphin und Phosphobenzol (Diphosphenyl) 807. Ueber Isophosphophenylensulfid 815. Ueber Phosphophenyläther 816.
- König, J. u. Mutschler, L., Ueber d. Bestimmung d. im Wasser gelösten Sauerstoffs und den Sauerstoffgehalt des Brunnenwassers 2017.
- Königs, W., Ueber Amidophtalsäure 124. Einwirkung von schwefliger Säure und von Sulfinsäuren auf Diazoverbindungen 1531.
- v. Kokscharow, Perowskit 2233.
- Kommrath, H., Zur Theorie der chemischen Verwandtschaftskraft 742.
- Kormann, J., s. u. Pat. 1755.
- Kosmann, C., Fermente in Pflanzen 727.
- Kowalewsky, S., Elektrolyse einer wässrigen Kupfervitriollösung 413.
- Krafft, F., Ueber Oxychloration des Benzols 797. Ueber Reactionsverhältnisse einiger Fettkörper bei durchgreifender Chlorirung 801. Ueber die Destillation des Ricinusöls im luftverdünnten Raume 2034.
- , O., Ueber die Teracrylsäure 521. Ueber dieselbe und diaterpenylsaure Salze 1659.
- Kraus, C., Bemerkung über Zuckerbestimmung 556.
- Krestownikoff, G., Isobernsteinsäure-äthyläther, Methylmalonsäure, Paracrylsäure 409. Oxydation des salzsauren Acroleins 1004.
- Kretzschmar, M., Zur Analyse des Butterfettes 2091.
- Krieger, Statische Theorie 2230.
- Kriloff, P. und Flawitzky, Ueber Valerylene 1101. 2240.
- Krinog, G., Ueb. d. Trimellithsäure 1491.
- Kruse, J.,  $\alpha$ -Orthoamidometanitrobenzoësäure 1698.
- und Plate, D. O.,  $\alpha$ -Nitrosalicylsäureamid 1698.



- Kühnemann, Hopfenöl 2231.  
 Kunckel, J. B., s. u. Pat. 1752.  
 Kurbatow, A. u. Beilstein, F., Ueb. die Chlorderivate des Benzols 270. Chloraniline u. Chlornitrobenzole 711. Ueber das Verhalten einiger Nitro-körper gegen Schwefelwasserstoff 1992. Ueb. Dichloraniline 2089.
- L.
- Labbé, M. T., s. u. Pat. 223.  
 Ladenburg, A., Zur Constitution des Oxythymochinons 49. Ueber Ammoniumverbindungen 561. 1152. Condensationsvorgänge in der Orthoreihe 1123. Ueber Benzolformeln 1154. Derivate des Orthotoluidins 1260. Zur Frage nach der Valenz des Stickstoffs 1634  
 — und Engelbrecht, Th., Derivate des Thymols 1218  
 — und Struve, O., Zur Frage nach der Valenz des Stickstoffs 43.  
 Lagermarck, H. und Eltekoff, A., Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Acetylen 637. Isocrotylbromür und Derivate 704. Aethylvaleryloxyd 706. Structur der Amylene 707.  
 Laiblin, R., Zur Kenntniss des Nicotins 2136.  
 Laillier, A., Bestimmung des Klebers 94.  
 Lake, W. R., s. u. Pat. 414. 415. 904. 905. 906. 1166. 1168. 1760. 1906.  
 Lamber, E. C., s. u. Pat. 717.  
 Landgrebe, O., Ueber Cyanguanidine 1587.  
 Landolph, F., Ueber die Einwirkung des Fluorbors auf organische sauerstoffhaltige Substanzen und Kohlenwasserstoffe 1312.  
 Landolt, A. und Fittig, R., Ueber die Beziehungen zwischen Fumar- und Maleinsäure und Citracon- und Mesaconsäure 516.  
 Landon, J. H., s. u. Pat. 221.  
 Lang, W., s. u. Pat. 905.  
 Langfurth, Ueber Di-, Tri- u. Tetrabromsulfofobenzolsäure 1539.  
 Lansdale, R., s. u. Pat. 226.  
 Lapper, E. und Bell, C. A., Ueber die trockene Destillation der Ammoniumsaccharate 1961.  
 Lapraik und Russel, Zersetzung von Stickoxyd durch Kalipyrogallat 1597.  
 Latschinoff, P., Oxydation des Cholesterins 82. Neue homologe Reihe, deren Glieder sich durch  $(C_8 H_2)_n$  unterscheiden 413. Cholsäure, Cholestensäure 2059.  
 Lauder, G., s. u. Pat. 1754.  
 Lauth, Ch., Ueber Pariser Rgoutwasser 736.  
 Lawrence, A., s. u. Pat. 220.  
 Lawrie, A. D., Metabromorthobrombenzoësäuren 1704.  
 Leadbetter, H., s. u. Pat. 225.  
 Lechartier, G. und Bellamy, F., Zink im Pflanzen- und Thierkörper 898. Verhinderung der Gährung durch antiseptische Mittel 1176.  
 Lecoq de Boisbandran, Bereitung des Galliums 92.  
 Ledger, J., s. u. Pat. 2246.  
 Leger, E. W., s. u. Pat. 723.  
 Legrip und Petit, A., Cafföin aus Thee 731.  
 Lehmann, Casein- u. Fettbestimmung in der Milch 2234.  
 Lenssen, Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Toluyldiamin 1165.  
 Lenz, W., Ueber Jodbenzolsulfonsäure 1135.  
 Leo, H., Ueber substituirte Thiamide 2133.  
 v. Lepel, F., Ueber den Nachweis der Magnesia mit Hilfe des Spectroskops 159. Spectralanalytische Notiz 1875.  
 Leplay, H., s. u. Pat. 1750.  
 Lermontoff, J., Ueber Valeriansäuren 708.  
 Lescoeur, Ueber saure Acetate 1175.  
 Lessware, J. N., s. u. Pat. 222. 904.  
 Letham, W. D., s. u. Pat. 892.

- Letny, A., Bestandtheile des bei trockner Destillation von Holz oder Mineralöl entstehenden Harzes 412.
- Lewis, G. J., s. u. Pat. 1755.
- , S. S., s. u. Pat. 221. 726. 1760.
- Lewy, L. und Tiemann, F., Ueber Resorccinaldehyd, Resorcyaldehyd und Abkömmlinge 2210.
- Ley, N., Oxydation der secundären Oxysäuren der  $\alpha$ -Reihe 230.
- Liebermann, C., Zur Constitution des Oxythymochinons 77. 611. Darstellung von Thymochinon, Verwandlung von Nitrosothymol in das gewöhnliche Binitrothymol und Oxythymochinon 78. Ueber die Formel des Chinhydrons 1614. 2000. Ueber Polythymochinon 2177. Die Chemie auf der Naturforscher-Versammlung in München 2221.
- u. Giesel, F., Ueber die Reductionsprodukte des Chinazarins 606.
- u. Goldschmidt, A., Ueb. Aethylenimid Silbernitrat 2179.
- u. Plath, H., Ueber Pseudopurpurin 1618.
- , L., Ueber Metanitro- und Metamidobenzacetylsäure 861. Lösung von Schwefel in Essigsäure, Nachweis v. Fuchsin im Weine 866. Ueber Nitrobenzoösauren 1036. Berichtigung 1039. Bemerkung über die Abhandlung des Hrn. C. Kosmann: *Études sur la glycérine, la cellulose et la gomme. Transformation de la glycérine en glucose* 2095.
- Limpricht, H., Mitth. a. d. Labor. zu Greifswald. Ueber Sulfobenzolsäuren 315. 1534.
- Lindbom, C. G., Ueber Cyanverbindungen des Goldes 1725.
- Linden, J. und Gieseler, G., s. u. Pat. 892.
- Linnemann, E., Ueber das Unvermögen des Propylens, sich mit Wasser zu verbinden 1111. Verhalten des acrylsauren Natriums gegen schmelzende Alkalien 1121.
- Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. X.
- Lippmann, E., Ueber Paraffin und Derivate 2230.
- Lissenko, Wärmeentwicklung bei der Methan- und -Absorption bei der Aethylen- und Acetylenbildung 1104.
- Lloyd, A., s. u. Pat. 1709.
- Löwenberg, H., s. u. Pat. 227.
- Lüwenherz, L., Vorläufige Mittheilungen über thermometrische Fundamentalversuche 469. 647.
- Lommel, Ueber fluorescirende Substanzen 2232.
- Loomis, K. H., s. u. Pat. 723.
- Losanitsch, S. M., Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf zusammengesetzte Harnstoffe, Guanidine und Urothane 690.
- Lossen, W., Metamerie d. substituirten Hydroxylamine 2223.
- Love, D., s. u. Pat. 1750.
- Lowery, W. und Jackson, C. L., Ueber Parabrombenzylverbindungen 1209.
- Lowndes, s. u. Pat. 2245.
- Ludolph, L., s. u. Pat. 226.
- Lühawin, Ueber die Natur des Nucleins aus Casein 2237.
- Luff, A. P. und Wright, C. E. A., Ueber chemische Dynamik 2052.
- Luginin, Thermochemische Untersuchungen 974.
- Lugo, O., s. u. Pat. 892.
- Lunge, G., Hartglas 85. Zur Bestimmung der salpetrigen und Salpetersäure 1073. Ueber die Denitrirung von nitroser Schwefelsäure durch schweflige Säure 1432.
- u. Salathe, F., Ueber die Bildung von Schwefelsäureanhydrid beim Rösten von Schwefelkies 1324.
- de Luynes, V., Glas unter dem Einfluss der Atmosphärrillen 493.
- Lynam, J., s. u. Pat. 222.

## M.

- Mac Court, W., s. u. Pat. 1751.
- Mac Gowan, G., s. u. Pat. 225.
- Mac Kentyre, W. A., s. u. Pat. 892.

- Mackie, s. u. Pat. 1972.  
 Mac Lellan, G., s. u. Pat. 906.  
 MacLeod, F. H., s. u. Pat. 221.  
 MacLure, J., s. u. Pat. 719.  
 MacMillan, A., s. u. Pat. 895.  
 Mactear, J., s. u. Pat. 225. 1909.  
 1973.  
 Märker, Maltose u. Dextrin aus Stärke 2234.  
 Magnus, G., s. u. Pat. 715.  
 Makris, Stickstoffbestimmung 1174.  
 Mallet, J. W., Flüssigkeit im Flussspath 1598.  
 Maly, R., Ueb. ein neues Derivat des Sulfoharnstoffs, die Sulfhydantoin-säure 1849.  
 Manbré, A., s. u. Pat. 226.  
 Mandt, M., Schwefelsäure u.  $\alpha$ -Nitro-u.  $\alpha$ -Amidosalicylsäure 1701.  
 Markownikoff, W., Das Anhydrid d. normalen Pyroweinsäure 972. 1102.  
 Marriot, W., s. u. Pat. 1756.  
 Martin, J., s. u. Pat. 1167. 1757.  
 Martinsau, G., s. u. Pat. 1975.  
 Martius, C. A., s. u. Pat. 224.  
 Mascazzini u. Parodi, Elektrolytische Bestimmung des Zinks 84. 1098. des Kupfers u. Bleies 1098.  
 Mason, J., s. u. Pat. 894. 1909.  
 Masurier, J., s. u. Pat. 906.  
 May, Carbodiphenylimid, Diphenyl- u. Ditolylharnstoff 1234.  
 Mayer, E. L., s. u. Pat. 1759.  
 Maynard, W., s. u. Pat. 716.  
 Mazzara, G., Nitrosalicylaldehyde 82. Nitroparaoxybenzaldehyd 1383.  
 Mease, G. D., s. u. Pat. 221.  
 Medicus, L., Spaltung des Glyoxalylharnstoffs 544.  
 Medinger, E. u. Hell, C., Ueb. die Oxydation der im Rohpetroleum enthaltenen Säure  $C_{11}H_{20}O_2$  451.  
 Melikoff u. Werigo, Ueb. Dichlorpropionsäure aus Glycerinsäure 1499.  
 Mendelejeff, D., Elasticitätsänderung der Luft 81. Entstehung und Vorkommen des Mineralöls 229. Bestimmung des Chromgehalts im Chrom-eisenstein 414. Die lebendige Kraft der Moleküle 975.  
 Mendelsohn, B. u. Tiemann, F., Zur Kenntniss des Buchenholztheer-kreosots 57. Ueb. die Darstellung von Isomeren der Hemipinsäure, Opiansäure und Quercimerinsäure 393.  
 Mengies, W. J., s. u. Pat. 1755.  
 Menschutkin, N., Ueb. d. Einfluss d. Isomerie unter den Säuren u. Alkoholen auf d. Aetherbildung 1728. 1898. 2240.  
 Mercier, Einwirkung von Chlorschwefel auf Oele 1171.  
 Mermet u. Delachanal. Gallium in dem Destillationsrückstand v. Zink 91.  
 Mertens, K., Vorl. Notiz über neue Nitroderivate des Dimethylanilins und Bereitung des Dimethylamins 995.  
 Merz, V. u. Diehl, T., Ueb. Derivate d. Naphtochinons 2034.  
 — u. Tibiriçá, J., Ueb. ein Vorfahren Ameisensäure darzust. 2117.  
 — u. Weith, W., Mith. aus d. Univ.-Labor. in Zürich 746. (Versuche zur Gewinnung aromat. Nitrilo. Zur Kenntniss der Benzyl- u. Dibenzyleisigsäure. Ueb. Derivate des Dimethylanilins.) Vorl. Mith. 1232.  
 Meunier, S., Ueb. einige Reactionen der Sulfide 896.  
 de Meyer, s. u. Pat. 1977.  
 Meyer, C. u. Frerichs, F., Einw. v. Acet-, Benzanilid auf Acetylchlorid, Bernsteinsäurechlorid 2165.  
 — H. u. Jaffe, M., Ueb. d. Entstehung d. Harnsäure im Organ. d. Vögel 1930.  
 — L., Ueb. Dreifachchlorjod 648. Ueb. unvollständ. Verbrennung 2117.  
 — P. J., Ueb. substit. Sulfhydantoinen 1965. Ueb. d. Einw. d. Wärme auf Glyeocolle 1967.  
 — R., Ueb. das Verhalten des Cumins gegen Kalihydrat 149. Ueber Isopropyltoluol 1274.  
 — V., Zur Kenntniss der Ammoniumverbindungen 309. Ueb. Triäthylbenzylammoniumjodür 964. Bemerk-

- kung (Dampflichtbestimmung) 1070.  
 Constanten der Wood'schen Legirung 1275. Zur Kenntniss der Triäthylaminderivate 1291. Umwandlung des Chlorals in Dichloressigsäure 1740.  
 Ueb. Dampflichtbestimmung 2068.  
 Einführung stickstoffhaltiger Radicale in Fettkörper 2075.  
 Meyer, V. und Barbieri, J. und Forster, Fr., Untersuchungen über Umlagerungen III 130.  
 — u. Petri, C., Notiz über Aesterpen 990.  
 Meyeringh, W., Ueb. einige maassanalytische Methoden z. Bestimmung des Hydroxylamins u. einige neue Doppelsalze dess. 1940.  
 Michael, A., Zur Darstellung der Paramidobenzoësäure 576. Ueb. die Einwirkung des Broms auf Aethylphtalimid 1644.  
 — u. Adair, A., Zur Kenntniss der aromatischen Sulfone 583.  
 — u. Gabriel, S., Ueb. die Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf Säureanhydride 391. 1551. 2199.  
 — u. Norton, Th. H., Ueb. die Diamidosulfobenzid-Dicarbonsäure 580.  
 Michaelis, A., Ueb. aromatische Arsenverbindungen 622. Ueb. Diphenylphosphorchlorür u. Derivate 627.  
 — u. Köhler, H., Ueb. Phenylphosphin u. Phosphobenzol (Diphosphenyl) 807. Ueb. Isophosphenylsulfid 815. Ueb. Phosphenyläther 816.  
 Michler, W., Dimethylamidophenoxyalsäureäther 404. Einwirkung aromat. Sulfochloride auf Dimethylanilin 1742.  
 — u. Gradmann, A., Zur Kenntniss d. Dimethylanilins 2078.  
 — u. Hanhardt, U., Ueb. Dimethylamidophenylglyoxalsäure 2081.  
 Milburn, R., s. u. Pat. 228.  
 Miller, O., Nitrophthalsäure 709.  
 v. — W., Z. Gesch. d. Methylcrotonsäure 2036.  
 Mills, E. J., Analyse v. Trinkwässern 2242.  
 Milner, E., s. u. Pat. 1167.  
 Minor, H., s. u. Pat. 895.  
 Miquel, P., Acetylphenylsulfoharnstoff 492.  
 Mohr, T. W. B., s. u. Pat. 1910.  
 Molt, G., s. u. Pat. 894.  
 Monckton, E. H. C., s. u. Pat. 904.  
 Mondolot, A. A., s. u. Pat. 414.  
 Monnier, Reaktionen der Oxyde u. Säuren 91.  
 de la Montagnie, A., s. u. Pat. 1750.  
 de Montgolfier, J., Ueber den Patouchouli-Campher. Ueb. Borneole 728.  
 Moore, J. C., s. u. Pat. 895.  
 Morgan-Brown, W., s. u. Pat. 223. 415. 726. 1168. 1908. 1974.  
 Moser, J., Galvan. Ströme 2233.  
 Mühlhäuser, O. u. Hell, C., Ueb. Essigsäuredibromid 2102.  
 Müller, A., Nitrification als Fermentwirkung 789.  
 — D., Ein Beitrag zur Archibiosis des Hrn. C. Bastian 776.  
 — F. C. G., Ueber die Temperatur des unter Normalverhältnissen gebildeten Wasserdampfs 7. Ueb. die Temperatur des aus kochenden Salzlösungen u. aus kochendem Wasser entwickelten Wasserdampfes 1327.  
 Müncke, R., Gas- u. Gebläselampen mit erwärmter Luft und Doppelaspirator 538.  
 Müntz, A., Aufnahme von Tannin durch Pflanzen u. Thierfaser 1173.  
 — u. Aubin, E., Rotationsvermögen des Mannits 93. 235.  
 — u. Schlösing, Th., Oxydation stickstoffhaltiger, organischer Körper durch Fermente 492.  
 Muir, M. M. P., Einwirkung verschiedener Salzlösungen auf Blei 907. Ueb. Wismuthverbindungen 911. 912. 1598. Zwei neue Methoden für die volumetr. Wismuthbestimmung 2051. 2243. Einfluss v. Zeit u. Masse in chem. Reactionen 2243.  
 — u. Saguira, Modification des Hof-

- mann'schen Dampfdichtbestimmungsapparates 1598.
- Mulder, E., Ueb. monomolekulare Volumeneinheit für Gase u. Dämpfe 369.
- Mulders, s. u. Pat. 1977.
- Mullaly, J., s. u. Pat. 1750.
- Muller, J. A., s. u. Pat. 1907.
- Munzinger, P., s. u. Pat. 718.
- Murdoch, H. H., s. u. Pat. 223. 1757.
- Mutschler, L. u. König, J., Ueb. d. Best. d. im Wasser gelösten Sauerstoffs u. d. Sauerstoffgehalt d. Brunnenwassers 2017.
- N.**
- Nagai, N. u. Tiemann, F., Ueber Alphahomovanillinsäure, Alphahomoprotocatechusäure und Abkömmlinge derselben 201.
- Nast, F. W., s. u. Pat. 1972.
- Natanson, S. u. Vortmann, G., Ueb. Phosphorzinn 1459.
- Naumann, A., Ueb. Zersetzung von geschmolzenem krystallisirten Kalialaun bei 100° in zugeschmolzenen Röhren 456. Ueb. Destillation von Benzol, Toluol, Xylol, Terpentinöl, Kohlenstofftetrachlorid, Nitrobenzol, Aethylbromid, Aethylbenzoat, Naphthalin durch eingeleiteten Wasserdampf (eine neue Molekulargewichtsbestimmungsmethode) 1421. 1819. 2014. 2099.
- v. Navrocki, G. W., s. u. Pat. 2246.
- Neale, J., s. u. Pat. 1760.
- de Nègri, A. u. G., Blauer Farbstoff der *Veilla limbosa* 1100.
- Neilson, s. u. Pat. 2244.
- Nemes, G. u. Fleischer, A., Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Carbanilid 1295.
- Nencki, M., Zur Kenntniss der Fäulnissprocesse 1032.
- Neubauer, C., Quantitative Bestimmung der Dextrose neben Levulose 827.
- Neuhöffer, G., Zur Kenntniss des Sulphydantoins 324.
- Neuhöffer, G. u. Schultz, G., Ueb. d. Einw. v. Aminen auf geehlorte Chinone 1792.
- Newlands, B. E. R., s. u. Pat. 1168. 1169. 1912. 1972.
- Newton, A. V., s. u. Pat. 415.
- H. E., s. u. Pat. 1169. 1906.
- W. E., s. u. Pat. 220. 222.
- Nicoll, D., s. u. Pat. 228. 417.
- Niebuhr, J. F. W., s. u. Pat. 1759.
- Nietzki, R., Ueb. das Verhalten einiger Anilinderivate beim Durchleiten durch glühende Röhren 474. Ueber amidirte Azoverbindungen der Tolylreihe 662. 1155. Ueb. Paradiamidotoluol und das daraus entstehende Toluchinon 832. Zur Darstellung d. Chinone u. Hydrochinone 1934. Zur Kenntniss d. Chinhydrone 2003. Ueb. Methylchinizarin 2011. Ueb. Nitranilsäure 2147.
- Nilson, L. F., Ueb. Einwirkung von Jod und Alkohol auf Platonitrite 930. Ueb. eine neue Platonitrosylsäure 934. Ueb. Chloroplatinate u. Platonitrite 1725.
- Nöiting, E. u. Boasson, J. B., Ueb. Monomethylanilin 795.
- Nolden, M., s. u. Pat. 719.
- Nordenfeld, O., s. u. Pat. 720.
- Nordenskjöld, A. E., Ueb. Mikrolit, Mangantantalit, Cyrtolit u. Thorit 1727.
- Norton, Th. u. Michael, A., Ueb. die Diamidosulfobenzid-Dicarbonsäure 580.
- u. Oppenheim, A., Die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Acetessigäther 701.
- O.**
- Oglialoro u. Paternò, Pikrotoxin, Pikrotoxid 83. 1100. Atranorsäure 1100.
- O'Keefe, C. u. Simpson, M., Apparat zur Harnstoffbestimmung 911.
- O'Neill, A., s. u. Pat. 891.

- Oppenheim, A., Nekrolog auf Th. Engelbuch 917.
- u. Hellon, R., Ueb. Propionylpropionsäureäther und über die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf Acetessigäther 699. 861.
- u. Norton, Th., Die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Acetessigäther 701.
- F. u. Wallach, O., Zur Kenntniss der Basen  $C_6H_{12}O_3ClN$  1193.
- Orth, Ungleiche Absorptionsfähigkeit des Bodenprofils 2234. Bodenanalyse 2235.
- O'Shea, L. T. u. Carnelly, T., Tetrabromzinn 2243.
- Otto, R., Zur Darstellung des Benzolsulfhydrats aus Benzolsulfinsäure. Neue Methode der Ueberführung des Benzoldisulfids in Benzolsulfhydrat 939.
- u. Beckurts, H., Eine einfache Methode der Darstellung von Propionsäure aus Propionitril 262. Zur Kenntniss des festen Dichlorpropionitrils 263. 2040. Ueberführung der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure in Monochloracrylsäure und Pyrotraubensäure 264. Vorl. Mittheil. über d. Verhalten der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure gegen molekul. Silber 1503. Zur Kenntniss d.  $\alpha$ -Monochloracrylsäure aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure 1948. Weitere Beiträge zur Kenntniss der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure 2037.
- u. Pauly, C., Zur Kenntniss d. Bildung u. Constitution d. Benzol- u. Paratoluoldisulfoxyds 2181.
- P.**
- Pagliani, St., Nebenprod. bei d. Darstellung d. Aldehyde 2055.
- Palmer, J., s. u. Pat. 1906.
- Papasogli, G., Verhalten von Terpentinöl zu Ozon 84.
- u. Poli, A., Verhalten der Aepfelsäure zu Chromsäuremischung 1383.
- Parkes, A., s. u. Pat. 894. 1758.
- Parkinson, J., s. u. Pat. 1170.
- Parnell, E. A., s. u. Pat. 1909.
- Parodi u. Mascazzini, Elektrolytische Bestimmung des Zinks 84. 1098. des Kupfers u. Bleies 1098.
- Parsons, P. M., s. u. Pat. 1758.
- Pasteur, Ueb. Chinaalkaloide 735.
- u. Joubert, Entwicklung von Bacterien im Harn 233. Verbreitung derselben in der Natur 490. Gift der schwarzen Blatter 1171.
- Paternò, E., Ueb. Zeorin u. Sordidin 1382.
- u. Colombo, Einw. v. Natriumamalgam auf Bromcymol 1749.
- u. Oglialoro, Pikrotoxin, Pikrotoxin 83. 1100. Atrasäure 1100.
- u. Spica, Cumol, Cumophenol 83. 294. Einwirk. v. Zinkäthyl auf Cumylchlorür 1746.
- Paterson, R. O., s. u. Pat. 724.
- Patrouillard, L., Gährung des krystallisirten Magnesiumacetats 732.
- Patterson, s. u. Pat. 1976.
- Paul, D. D. u. Ramer, Z. G., s. u. Pat. 896.
- Pauly, C., Ueb. Bild. v. Sulfinsäuren der Classe d. Fettkörper aus d. Chloranhydriden der Sulfonsäuren 941.
- u. Otto, R., Z. Kenntniss d. Bildung u. Constitution d. Benzoldisulfoxyds u. Paratoluoldisulfoxyds 2181.
- Paykuil, S. R., Ueb. Homilit 1727.
- Pecile u. Cossa, Einwirkung von Fluormagnesium auf Aluminium- und Berylliumsulfat 1099.
- Pedlay, J., s. u. Pat. 1750.
- Peligot, E., Zusammensetzung des antiken Glases und Krystallglases 89.
- Pellagri, G., Austreibung des Jods aus seinen Verbindungen durch Kohlensäure 1383. Nachweis sehr geringer Mengen Morphin 1384.
- Pellet, H. u. Champion, P., Volumetrische Bestimmung des Arsens 96. Analyse comprimierter Schiessbaumwolle 735.
- Penniman, B. J., s. u. Pat. 894.

- Perkin, W. H., Bildung von Cumarin u. Zimmtsäure und anderen analogen Säuren aus den aromat. Aldehyden 299. Anethol 1604. Ueb. einige v. Homologen der Zimmtsäure abstammende Kohlenwasserstoffe 2050. Anethol u. seine Homologen 2051.
- Petersson, O., Ueb. Molekularvolumina 1725.
- u. Ekman, G., Ueb. d. Atomgewicht d. Selen 1725.
- Petingale, J. L., s. u. Pat. 1170.
- Petit, A., Ueb. Coniin u. Pilocarpin 896.
- u. Legrip, Caffein aus Thee 731.
- Petitdidier, J. B. C. H., s. u. Pat. 222.
- Petri, C., Benzoesäure aus Benzylchlorür 1275.
- u. Meyer, V., Ueb. Aesterpen 990.
- Pettengill, D., s. u. Pat. 1754.
- de la Peyrouse, s. u. Pat. 1975.
- Pfaundler, L., Ueb. die Temperatur der Dämpfe aus siedenden Salzlösungen 463.
- Philipp, J., Einwirkung der Metallsalze auf Ultramarin 1227. Bemerkung (Ultramarinverbindungen) 1523. 2031.
- Philippson, J., Theorie des Leuchtens der Flamme 1599.
- Phipson, T. L., Ueb. Noctilucin 732. Entstehung von Salicylaldehyd 1176.
- Picard, P., Bestimmung von Harnstoff im Blut 91.
- Piccard, J., Ueb. Chrysin, Tecto-chrysin und höhere Homologen 176. Ein Vorlesungsversuch über die Synthese des Wassers 180. Ueber das Cantharidin u. ein Derivat dess. 1504.
- u. Humbert, A., Ueb. eine Resorcintrisulfosäure 182.
- Pichler, A., Einwirk. v. Jodamyl u. Jodamyl u. Jod auf Anhydrobenzoyldiamidobenzol 1720.
- Pictet, R., Verflüssig. des Sauerstoffs 2244.
- R. P., s. u. Pat. 723.
- Pielsticker, C. M., s. u. Pat. 1759.
- Pieper, C., s. u. Pat. 1907.
- Pierce, J. A., s. u. Pat. 1753.
- Piesso u. Wright, Citronenöl 1601.
- Pilkington, W., s. u. Pat. 906.
- Pini, J. u. Kern, O., Benzoylchlorid u. Orthoamidobenzoesäure 1713.
- Pinner, A., Ueb. ein Hexylchloral 1052. Bemerkung (Butylchloral u. Chloral mit Amidon) 1964.
- u. Fuchs, Fr., Zur Kenntniss des Chlorals 1058.
- u. Klein, Fr., Umwandlung der Nitrile in Imide 1889.
- Pisani, E., Turnerit 730.
- Pisati, G., Ausdehnung des Schwefels 1745.
- Pitchford, W. F., s. u. Pat. 219.
- Pitt, S., s. u. Pat. 1975.
- Pizzi, A., Darstellung reiner Mangansalze 889.
- van der Plaats, J. D., Ueb. d. untersalpêtre Säure 1507.
- de Planque, L., s. u. Pat. 1753.
- Plate, D. O., Anhydrotoluyldiamidol 1713.
- u. Kruse, J.,  $\alpha$ -Nitrosalicylsäureamid 1698.
- Plath, H., Zur Kenntniss der Krappfarbstoffe 614.
- u. Liebermann, C., Ueb. Pseudopurpurin 1618.
- Planchud, E., Bildung der Schwefelwasser 491.
- Polacci, E., Quant. Best. v. Carbonaten neben Sulfiten od. Hyposulfiten 1747.
- Poleck u. Biefel, Wirkung v. Kohlendunst, Leuchtgas u. Kohlensäure auf d. Organism. 2224. Best. d. Schwefels im Leuchtgase 2225.
- Poli, A. u. Papasogli, G., Verhalten d. Aepfelsäure zu Chromsäuremischung 1383.
- Pollard, J. M. u. Barton, W. R., s. u. Pat. 894.
- Polli, G., Antiseptische Wirkungen der Borsäure 1382.

- Poppe, Zur Kenntniss der Mellithsäure 559.
- Popplein, G. J., s. u. Pat. 1751.
- Post, J. u. Witting, F., Vorl. Notiz über Darstellung isomerer Sulfoxyle 745.
- Powell, s. u. Pat. 2246.
- Prätorius, H., Nitroprodukte d. Benzophenons 1835.
- Pratt, J. E., s. u. Pat. 1761.
- Prentice, M., s. u. Pat. 226. 1170.
- Prevost, E. W., Bariumsilicatkrystalle 1604.
- Proctor u. Edger, Espartoschlacke 912.
- Pruen, S. P. u. Jones, G., Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure 908.
- Prunier, L., Einwirkung der Wärme auf Quercit 239.
- Punshoon, R., s. u. Pat. 1170.
- R.**
- Raab, A., Ueb. einige Derivate des Cuminaldehyds 52.
- Rabe u. Frerichs, F., Jodcyan und Amide 1715.
- Rabuteau, A., Wirkung des Aethylbromids auf den Organismus 95.
- Radeke, W., s. u. Pat. 221.
- Radziszewski, Br., Untersuchungen über Hydrobenzamid, Amarin und Lophin 70. Ueb. einige phosphorescirende Körper 321. 493. Cymol 890.
- Raine, W. u. J., s. u. Pat. 905.
- Ralston, J., s. u. Pat. 719.
- W., s. u. Pat. 905.
- Ramer, Z. G., s. u. Pat. 896.
- Ramey, H., s. u. Pat. 719.
- Rammelsberg, C., Ueb. das Atomgewicht des Molybdäns u. d. phosphormolybdänsauren Salze 1776. Ueb. d. Bestimmung d. Kupferoxyduls im Kupfer 1780.
- Ramsay, W., Dehydriren wasserhaltiger Verbindungen 1598.
- Rands, C., s. u. Pat. 2247.
- Ratcliff, s. u. Pat. 1166.
- Raudall, J. L., s. u. Pat. 1754.
- Raveill, J. W., Metamido- u. Parabromnitrobenzoësäure 1707.
- Rawson, C., s. u. Pat. 907. 1756. 1908.
- Raymann, B., Orthoxylol u. einige Derivate 95. 1180.
- Rayner, H., s. u. Pat. 722.
- Reboul, E. u. Bourgoïn, E., Einwirkung v. Brom auf Pyroweinsäure 733. 902.
- Recknagel, Spec. Gewichtsbest. v. Gasen 2232.
- Redford, G., s. u. Pat. 1171.
- Redwood, T. B., s. u. Pat. 722. 1912.
- Regnard, P., Entwicklung von Ammoniak u. Wasserstoff beim Bruch von Stahlbarren 492.
- Rehs, G., Ueb. Phenanthrol 1252.
- Reichardt, E., u. v. Sommaruga, E. Ueb. d. Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin 432.
- Reimann, M., Die Rolle d. Schwefelmilch in der Färberei 1958.
- Reimer, K., s. u. Pat. 1761.
- L. u. Tiemanu, F., Ueb. Ortho- und Paraaldehydosalicylsäure, sowie Orthoaldehydoparaoxybenzoësäure u. die Umwandlung dieser Verbindungen in Phenoldicarbonsäuren 1562.
- Reincke, J. u. Wallach, O., Ueber Tribrommilchsäure - Bromalide und  $\beta$ -Monobromacrylsäure 2123.
- Reinhard, G., Ueb. die Einwirkung von Sulfurchlorid auf Resorcin 1524.
- Reischauer, C., Ueb. Mycodermabildung 1338. Analyse interessanter Biere 1341. Analyse eines Farbmaztes, von Zündhölzchen, von Diamantfarbe 1342, Das Juglou (Nucin) 1542.
- Remsen, J., Ueber die Xylolsulfamide 1199.
- u. Hall, L. B., Ueb. d. Oxydation der Mesitylensäure 1039.
- u. Hart, E., Ueb. isomere Sulfonsäuren aus Paranitrotoluol 1046.
- u. Iles, M. W., Ueb. d. Oxydation der Sulfosäuren des Metaxylols 1042.



- Renard, A., Einwirkung des elektrolytischen Sauerstoffs auf Glycol 495.
- Reynes, H., s. u. Pat. 716.
- Richards, J. M., s. u. Pat. 220.
- Richet, Ch., Verdauung u. Magensaft 729.
- v. Richter, V., Untersuchungen über Ketonensäuren 679. Einw. v. Phosphor-pentachlorid auf Oxaläther 2228.
- Riddell, W., s. u. Pat. 417.
- Riley, E., Chrom-Roh Eisen 910. Bestimmung von Mangan u. Eisen 911. — J., s. u. Pat. 1755.
- Robertson, J. T., s. u. Pat. 719. — R. S., s. u. Pat. 895.
- Robinson, T., s. u. Pat. 905. 224. — T. S., s. u. Pat. 718. — W. E., s. u. Pat. 1909.
- Robottom, A., s. u. Pat. 1756.
- La Roche, s. u. Pat. 893.
- Rock, A., s. u. Pat. 894.
- Rocklife, s. u. Pat. 904.
- Römer, H. u. Schunk, E., Ueber Purpuroxanthincarbonensäure, eine neue, das natürliche Purpurin begleitende Substanz 172. 790. Ueber den Nachweis geringer Mengen von Alizarin im Purpurin 175. Zur Kenntniss des Purpurins. Verwandlung des Purpurins in Chinizarin 550. Ueb. Muntistin,  $\epsilon$ -Purpurin u. Krapporange 790. Ueb. Anthraflavon und über ein neues Bioxyanthrachinon 1225. Zur Kenntniss d. Flaropurpurins 1821.
- Rohrbeck, Orsat's Apparat 2230.
- Rollwage, R., Nitroäthylimidobenzoë-säure 1704. Dibromsalicylsäure und Bromnitrosalicylsäureamid 1707.
- Rose, H. C., s. u. Pat. 1755.
- Rosenfeld, M., Verbrenn. v. Wasserstoff u. Explos. v. Knallgas (Vorl. Vers.) 2057. — u. Hönig, M., Zur Kenntniss des Traubenzuckers 871.
- Rosenstiehl, A., Purpuroxanthincarbonensäure, Pseudo- und  $\alpha$ -Purpurin, Krapporange 734. Purpurincarbon-  
säure 1178. Ueb. Purpuroxanthincarbonensäure u. Anthraflavon 2166.
- Rosenthal, Kohlensäuregehalt d. Bodenluft 2235.
- Rosetti, F., Messung v. Flammentemperaturen 2054.
- Ross, J. H. u. C. D., s. u. Pat. 1755. — O. C. D., s. u. Pat. 226.
- Roster, G., Picraluminit 293.
- Rotherham, s. u. Pat. 1169.
- Roucou, L. J., s. u. Pat. 1167.
- Rowan, T., s. u. Pat. 1170.
- Royle, s. u. Pat. 1907.
- Ruch, J., s. u. Pat. 1758.
- Rudolph, C., u. Salkowski, H., Ueb. d. Constitution der Dinitroan-nissäure u. ihrer Abkömmlinge 1254. Ueb. Anhydrobasen, welche sich vom Triamidobenzol ableiten 1692.
- Rücker, A., Zur Gesch. d. Methylcro-tonsäure 1954.
- Ruidant, s. u. Pat. 1977.
- Ruoff, Ueb. Perbrombenzol 403. Einwirkung des Chlorjods auf Rosanilin-chlorid 1234.
- Russel u. Lapraik, Zersetzung von Stickoxyd durch Kalipyrogallat 1597.

## S.

- Sachsleben u. Schmidt, E., Ueb. d. Deriv. d. Isopropyllessigsäure 2226.
- Salathe, F. u. Lunge, G., Ueb. d. Bildung von Schwefelsäureanhydrid beim Rösten von Schwefelkies 1324.
- Salkowski, F., Ueb. die Entstehung des Phenols im Thierkörper 342.
- Salkowski, H., Ueber Doppelsalze zweier organ. Säuren 1257. — u. Rudolph, C., Ueb. d. Constitution der Dinitroanissäure u. ihrer Abkömmlinge 1254. Ueb. Anhydrobasen, welche sich vom Triamidobenzol ableiten 1692.
- Salzmann, M. u. Wichelhaus, H., Zur Kenntniss des Euxanthon 1397.
- Sandberger, Schwermetalle in Felsarten m. Erzlagern 2233.

- Santesson, H., Bergartanalysen 1727.  
 Sauer, A., u. Ador, E., Ueb. d. Stickstoffgehalt d. Nitroglycerins im Dynamit 1982.  
 — E., Das Verhalten d. Terpene bei d. Oxydation mit Salpetersäure 522.  
 Sauvée, A., s. u. Pat. 724.  
 v. Sawiczewsky, S., s. u. Pat. 907.  
 Scaife, s. u. Pat. 1973.  
 v. Schack, E., Mono- u. Tribenzmosidin 1711, Metanitrobenzparatoluid u. Derivate 1712.  
 Schaer, Ed., Reinigung und Anwendung der Salicylsäure 88.  
 Schapp, L., s. u. Pat. 894.  
 Scharr, J., s. u. Pat. 1758.  
 Scheaur, M. M., s. u. Pat. 716.  
 Scheffer, J. D. B., Glucose- u. Levulosederivate 994.  
 Scheinberger, K., Ueb. Versuche z. Gewinn. aromat. Nitrile 746.  
 Schering, E., s. u. Pat. 2246.  
 Schiff, H., Correspondenzen aus Turin 82. 298. 888. 1098. 1381. 1745. 2054. Monographie d. Salicylverbindungen 85. Eine Harnstoffreaction 773. Acetylenharnstoff, Borsäureäther 890. Verbrennung von Wasserstoff und Explosion von Knallgas (Vorl. Vers.) 2057  
 — R., Zur Constitution des Chloral- u. Aldehydammoniaks 165. Bemerkung 258. Ueber Furfuramid und Furfurin 1186. Ueb. Trigensäure 1381. Zur Constitution des Pyrrols 1500.  
 — u. Fileti, M., Zur Constitution d. Cyanamids 425.  
 — u. Tassinari, G., Zur Kenntniss ammoniakal. Chloralderivate 1783.  
 Schlösing, Th. u. Müntz, A., Oxydation stickstoffhaltiger, organischer Körper durch Fermente 492.  
 Schmid, Einwirkung v. Chlorschwefel auf Benzol 403.  
 Schmidt, A., Coagulation d. Fibrins 234. 235.  
 — E., Zur Kenntniss der Bildung des Allylsensöls 187. Ueber einige Bestandtheile der Cubeben 188. Ueber die Einwirkung von Kohlenoxydsulfid auf wässrige Ammoniakflüssigkeit 191. Ueber Bromoform 193. Ueb. jod- u. bromwasserstoffsaures Morphin 194. Zur Kenntniss der flüchtigen Säuren des Crotonöls 835. Prüfung des Bienenwachses auf Harz 837. Krystallform d. Brucins 838. Ueb. die Polysulphydrate des Strychnins u. Brucins 1288. Mercurialin 2226.  
 Schmidt, E. u. Sachsleben, Ueb. die Derivate der Isopropylsäure 2226.  
 v. Schmidt, M., und Weidel, H., Ueb. eine Modification der Sauer'schen Schwefelbestimmungsmethode 1131.  
 Schmitz, M., Ueb. d. spec. Drehungsvermögen des Rohrzuckers 1414. Identität d. Diphenylmethans Fittig's mit den Fluoren Barbiers 2144.  
 Schnapp, H., Ueber Diäthylbetaoxybuttersäure 1953. 2227.  
 Schnutz, Zur Kenntniss des Anthrachinons 925.  
 Schotten, C., Orthocumarsäure aus Cumarin 69.  
 Schorlemmer, C. u. Dale, R. S., Umwandlung des Aurins in Rosanilin 1016. 1123. 1602.  
 Schraube, u. Caro, H., Ueb. Diazoverbindungen 2230.  
 Schreiner, Respirationsapparat, Veränderung der Milch beim Kochen 2234.  
 Schröder, H., Ueb. einfache Volumverhältnisse vieler fester organischer Verbindungen 848. 1871.  
 Schützenberger, P., Zersetzung d. Albumins mit Baryhydrat (Tyro-leucin, Leucein, Amidovaleriansäure) 235. Zersetzung der Chlorjode durch Wasser 495.  
 Schuler, J. u. Bauer, A., Vorl. Mitth. üb. eine Synthese d. Pimelinsäure 2031.

- Schuller, A. u. v. Wartha, V. Calorimetrische Untersuchungen 1298.
- Schultz, G., Ueb. die Zersetzung d. Terpentinöls durch starke Hitze 113.  
Bemerkung (Methylanthracen) 1051.  
Ueb. Chinonamine 1791.
- u. Anschütz, R., Ueb. Phenanthrenchinon 21. 323. Ueber einen einfachen Apparat z. bequemen Bestimmung hochliegender Schmelzpunkte 1800. Ueb. die Einw. von Natrium auf halogensubstituierte Aniline 1802.
- u. Japp, F. R., Ueb. d. Vorkommen von Methylanthracen im Steinkohlentheer 1049. Ueb. Phenanthrencarbonsäure 1661.
- u. Neuhöffer, G., Ueb. d. Einw. v. Aminen auf gechlorte Chinone 1792.
- Schulz, J. u. Frühling, R., Neue Darstellung von Betaïn 1070.
- Schulze, E. u. Barbieri, J., Ueb. das Vorkommen eines Glutaminsäureamides in den Kürbiskeimlingen 199.
- u. Urich, A., Ueb. die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Runkelrüben (Glutamin, Glutaminsäure) 85.
- Schunk, E. und Römer, H., Ueber Purpuroxanthincarbonsäure, eine neue, das natürliche Purpurin begleitende Substanz 172. 790. Ueber d. Nachweis geringer Mengen von Alizarin im Purpurin 175. Zur Kenntniss d. Purpurins. Verwandlung desselben in Chinizarin 550. Ueb. Munjistin,  $\epsilon$ -Purpurin und Krapporange 790. Ueb. Anthraflavon u. üb. eine neues Bioxyanthrachinon 1225. Zur Kenntniss d. Flavopurpurins 1821.
- Schwannert, H., Ueb. Dinitrosulfotoluolsäuren 28.
- v. Schwartz, E., Para-, Meta- und Orthonitrobenzanilid u. Salpetersäure 1708.
- Schwartz, J., s. u. Pat. 1910.
- Schwarzer, F., Ueb. einige Halogen-derivate des Anthracens 376.
- Schwebel, P., Ueb. aromatische Hydantoina 2045.
- u. Cech, C. O., Zur Kenntniss d. Dichloressigsäure 288. 413.
- Scoffern, J., s. u. Pat. 221. 416.
- Scott, A., s. u. Pat. 1760.
- G., s. u. Pat. 726.
- Sea, P., s. u. Pat. 1754.
- Secor, C. J., s. u. Pat. 716.
- Sesemann, L., Zur Kenntniss d. Benzyl- u. Dibenzylessigsäure 758.
- Setschenoff, Absorption d. Kohlensäure durch Blut 972.
- Seuberlich, C., Einwirkung d. Schwefelsäure auf ein Gemenge von Gallus- und Benzoesäure 38.
- Seyberth, H., Mittheilung 375.
- Sézille, A., s. u. Pat. 721.
- Shaw, F. W. u. Carnelly, T., Einfluss von Schwefelammon auf die Wirkung verschiedener Salzlösungen auf Kupfer 907.
- J., s. u. Pat. 1167.
- W., s. u. Pat. 1170.
- Shenstone, W. A. und Tilden, W. A., Isomere Nitrosoterpene 908.
- Sieber, C. H., s. u. Pat. 725.
- N., Ueb. die Zusammensetzung des Roqueforter Käses 1033.
- Siemens, C. W., s. u. Pat. 1977.
- J., s. u. Pat. 225.
- Silvestri, O., Einschlüsse einer petroleumartigen, Schwefel enthaltende Substanz in Lava 293. Galvanische Vernickelung 889.
- Simpson, M. u. O'Keefe, C., Apparat zur Harnstoffbestimmung 911.
- R., s. u. Pat. 1752. 1907.
- Sjögren, A., Ueber Barytcalcit 1727.
- Slater, J. W., s. u. Pat. 906. 907. 1756. 1908.
- Slichter, J. B., s. u. Pat. 894.
- Smith, A., s. u. Pat. 1751.
- A. L. s. u. Pat. 1751.
- E. F., Parametabromnitro- u. amido-

- Orthobromnitro- u. -amido- u. Bibrombenzoësäure 1706.
- Smith, J., s. u. Pat. 227.  
 — J. H., s. u. Pat. 1752.  
 — L., Hatchetolit und Rogersit 1177.  
 — R. F., s. u. Pat. 222.  
 — S. R., s. u. Pat. 904.  
 — T. J., s. u. Pat. 723. 906.  
 — W., Ueb. Isodinaphthyl 1272. Reciproke Zersetzung von Oxalaten und Carbonaten 1275. 1603. Isodinaphthylsulfosäure, ein neues Dinaphthyl 1603. Einwirkung flüchtiger Chlormetalle auf gewisse Kohlenwasserstoffe bei hoher Temperatur 1602.  
 — W. A., s. u. Pat. 1757.
- Smolenski, Luft aus verunreinigtem Boden 2235.
- Snelling, G. E., s. u. Pat. 227.
- Sokoloff, N., Zerstörung organ. Substanz 1105.
- Solvay, E., s. u. Pat. 1769. 1908. 1909.
- v. Sommaruga, E. u. Reichardt, E., Ueb. die Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin 432.
- Sonstadt, E., s. u. Pat. 225.
- Sorokin, J., Nachweis von Blausäure 708.
- de Soulages, L., s. u. Pat. 1752.
- Soyka, Nitrifikation im Boden, Best. organischer Subst. mit Permanganat 2235.
- Spangenberg, Wöhler'sche Dauer-versuche 2232.
- Spence, J. B., s. u. Pat. 906.  
 — P. u. F. M., s. u. Pat. 223. 225. 228. 1757.
- Spencer, W. H., s. u. Pat. 726.
- Spezia, G., Zirkonkrystalle 295.
- Spica, P., Benzyl- u. Dibenzylselenharnstoff 888.  
 — P. und Paternò, Cumol, Cumophenol 83. 294. Einwirkung von Zinkäthyl auf Cunylchlorür 1746.
- Spill, D., s. u. Pat. 226.
- Spitzer, F. V., Ueb. den als Aeterpen beschriebenen Kohlenwasserstoff 1034.
- Spottiswoode, Ueber elektrische Entladungen im Vacuum 912.
- Spratt, J., s. u. Pat. 716.
- Squire, W. S., s. u. Pat. 726. 1907.
- Stackmann, W. u. Doebner, O., Ueb. Benzoylphenol 1969.
- Staedel, W., Untersuchungen über Ketone d. aromatischen Reihe 1830.
- Stanley, J. N., s. u. Pat. 717.
- Stark W., s. u. Pat. 725.
- Stearn, C. H. und Swan, J. W., Neue Form für die Sprengelpumpe 1764.
- Stein, G., Einwirkung von Natrium auf Epichlorhydrin 556
- Steiner, J., s. n. Pat. 223.
- Stelzer, W., Nitroamidobenzoësäuren 1704.
- Stempnewsky, S., Einwirkung von Kalium- oder Natriumcarbonat oder -hydrat auf Aethylenbromür 975.
- Stenhouse, J. u. Groves, C. E., Dinitroso-Orcin und Dinitro-Orcin 274. Ueber Gardenin 911. Beiträge zur Geschichte der Naphtalinreihe 1597.
- Stevens, T., s. u. Pat. 724.
- Stevenson, J. C., s. u. Pat. 226.
- Stoddart, J., Anhydrotoluyldiamidobenzolabkömmlinge 1712.
- Struve, O. und Ladenburg, A., Zur Frage nach der Valenz des Stickstoffs 43.  
 — R., Ueber Phenanthrenderivate 75.
- Stuart, Z. B., s. u. Pat. 1751.
- Stuckenberg, K., Ueber Paranitroorthosulphphenol 55. Ueber Benzoylverbindungen von Orthoparamidophenol 380. Ueber  $\alpha$ -Amidodinitrophenol, dessen Benzoylverbindung und ein Amidodinitrophenol 382. Ueber  $\beta$ -Diamidophenol, Benzoylverbindungen desselben und über  $\beta$ -Amidodinitrophenol 385.
- Suflin, M., s. u. Pat. 717.
- Sugaira, und Muir, Modification

- des Hofmann'schen Dampfdichtbestimmungsapparates 1598.
- Swan, J. W. und Stoarn, C. H., Neue Form für die Sprengelputapo 1764.
- Swindells, J., s. u. Pat. 1912. 1975.
- Symon, A. S., s. u. Pat. 720.
- Syon, A. J., s. u. Pat. 717.
- T.**
- Tanisch, H., Ueber die p-Tolylphenylessigsäure 996.
- Tanret und Villiers, A., Nucit aus Nussblättern 496.
- Taploy, D. J., s. u. Pat. 893.
- Tassinari, G. und Schiff, R., Zur Kenntniss ammoniakalischer Chloralderivate 1733.
- Taylor, R. R., s. u. Pat. 718.
- Tebbut, J. L. A., s. u. Pat. 905.
- Telfer, J., s. u. Pat. 725.
- Le Tellier, A., s. u. Pat. 1167.
- Terreil, A., Künstliche Färbung des Weines 92. 491. Begleiter des Eisens in seinen Erzen 731. 896.
- Tewell, M. R., s. u. Pat. 1753.
- Textor, O. u. Gabba, L., Einfluss des Wassers in der Seidenindustrie 85.
- v. Than, C., Verbrennungswärme des Knallgases 947. 2141.
- Thillot, J., s. u. Pat. 1973.
- Thenard, A., Ueber die durch Elektrizität aus Kupfersulfat abgeschiedene Kupfermenge 898.
- Thürner, W. u. Zincke, Th., Untersuchungen über Pinakone und Pinakoline 1473. Ueberführung von o-Benzyltoluolderivaten in Anthracenderivate 1477.
- Thoma, A., s. u. Pat. 1755.
- Thomas, J. R., s. u. Pat. 715.
- , J. W., Einige Bemerkungen über Gasanalyse 1597. In Braunkohle u. Mineralharz eingeschlossene Gase 1599. Rüttelapparat 1602.
- , S. J., s. u. Pat. 1759.
- Thompson, H., s. u. Pat. 905. 417.
- Thoms, Weisse Ablagerung im Teakholze 2284.
- Thomsen, A. L., Ueber Mono- und Dimethyltoluidin 1582.
- u. Buckney, E. B., Ueber Trichloressigsäureanhydrid 698.
- , J., Die Lösungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen 1017. Partielle Zersetzung und die Aetherbildung 1023. Ueber die Bildungswärme der Chlorsäure 1026. Die Zusammensetzung des krystallisirten wasserhaltigen Jodbariums 1343. Der Wassergehalt des chlorwasserstoffsauren Goldchlorids 1633.
- Thomson, J. M., Doppelverbindungen von Nickel und Kobalt 1763.
- Thudichum, J. L. W., s. u. Pat. 1163.
- Tibirică, J. u. Merz, V., Ueber ein Verfahren Ameisensäure darzustellen
- Tidcombe, G. u. Scoffern, J., s. u. Pat. 220.
- Tiemann, F., s. u. Pat. 1907.
- u. Herzfeld, H., Ueber Abkömmlinge des Paraoxybenzaldehyds 63. 213. Zur Synthese des Cumarins aus Salicylaldehyd 283.
- und Lewy, L., Ueber Resorcandaldehyd, Resorcylaldehyd und Abkömmlinge 2210.
- u. Mendelsohn, B., Zur Kenntniss der Bestandtheile des Buchenholztheerkreosots 57. Ueber die Darstellung von Isomeren der Hemipinensäure, Opianensäure und Quercimerinsäure 393.
- u. Nagai, N., Ueber Alphahomovanillinsäure, Alphahomoprotocatechusäure und Abkömmlinge derselben 201.
- u. Reimer, K. L., Ueber Ortho- und Paraaldehydosalicylsäure, sowie Orthoaldehydoparaoxybenzoësäure u. die Umwandlung dieser Verbindungen in Phenoldicarbonsäuren 1562.

- Tilden, W. A., Oxydationsprodukte des Aloins (Aloxanthin) 1604.  
 — und Shenstone, W. A., Isomere Nitrosoterpene 908.
- Tilton, W. P., s. u. Pat. 2244.
- Timby, T. R., s. u. Pat. 717.
- Tönnies, F. u. Baeyer, A., Ueber Farfangelikasäure und Furfurbutylen 1364.
- Tollens, B., Ueber die spec. Drehung des Rohrzuckers 1403.  
 — und v. Grote, A., Einiges über Levulinsäure 1440.
- Tombs, E., s. u. Pat. 417.
- Tommasi, D., Reductionswirkungen des Wasserstoffs 2056.
- Tongue, J. G., s. u. Pat. 222. 904. 1975.
- La Tour, F. C., s. u. Pat. 1758.
- Tower, C. B., s. u. Pat. 891.
- Townsend, J., s. u. Pat. 227. 1168.
- Traube, M., Ueber das Verhalten der Alkoholhefe in sauerstoffgasfreien Medien 510. Die chemische Theorie der Fermentwirkung und der Chemismus der Respiration. Antwort auf die Aeusserungen des Hrn. Hoppe-Seyler 1984.
- Trautschold, H., Walajewit 2233.
- Trench, s. u. Pat. 1972.
- Tribe u. Gladstone, Bereitung des Kupfer-Zink-Elementes 909.
- Troost, L., Natur des Chloralhydratdampfes 899.  
 — und Hautefeuille, Bildung von Körpern bei einem über ihrer Zersetzungstemperatur liegenden Hitze-grad aus ihren Zersetzungsprodukten 1172.
- Truchot, P., Zersetzung mehrerer organischer Flüssigkeiten durch den Induktionsfunken 900.
- True, C. J., s. u. Pat. 1163.
- Turnbull, J. A., s. u. Pat. 1170.
- Turner, G., Bestimmung von Harnstoff 298.  
 — W., s. u. Pat. 1752.
- Tweddle, H. W. C., s. u. Pat. 719.
- Typke, P. G. W., Ueber einige Diazobenzolverbindungen 1576.

## U.

- Ulbricht, R., Bemerkungen zur Weinanalyse und Zuckerbestimmung 128. Ueber Glasgewichte 129.
- Ulex, Kaliumplatinchloridbestimmung 2231.
- Underwood, G. H., s. u. Pat. 1169.
- Urich, A. u. Schulze, E., Ueber die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Runkelrüben (Glutmin, Glutaminsäure) 85.
- Urwin, J. W., s. u. Pat. 719.

## V.

- Vacuum-Oel Co., s. u. Pat. 1754.
- Valenti u. Cannizzaro, Chlorür der Santonsäure 295.
- Valentin, W. G., s. u. Pat. 1909.
- Vaughan, E. P. H., s. u. Pat. 417. 1761.
- Volge, G., s. u. Pat. 228.
- Verdié, C., s. u. Pat. 1758.
- Versmann, F., s. u. Pat. 221.
- Vesque, J. u. Dehérain, P., Ueber Gasabsorption und -emission der Wurzeln 1178.
- Vielliers, A., Ueb. saure Acetate 902.
- Villiers, A., Manna aus *Athagi Maurorum*, Melzitose in derselben 232.  
 — u. Tanret, Nucit aus Nussblättern 496.
- Vincent, C., Trockene Destillation des Rückstandes von der Alkoholbereitung aus Melasse 490. 491. Trimethylamin 493. Darstellung der Alkalisulfide und Carbonate 898.
- Violi, A., Umsetzung der Sulfate beim Schmelzen mit Schwefel 293.
- Vitali, D., Nachweis von Pikrinsäure im Bier 83.
- Vogel, H. W., Ueber die Purpurin-Thonerde-Magnesiareaction 157. Spectralanalytische Notizen 373. Ueber die Lichtempfindlichkeit des Purpurins

692. Ueber den Nachweis von Kohlenoxyd 792. Spectroskopische Notizen 1428. Chastaing's neue Theorie der chemischen Wirkung des Lichts 1638.
- Vohl, H., Der Schwefelwasserstoffgehalt des Birresborner Mineralwassers 1214. Ueber die Werthbestimmung des Speiseessigs und des Essigsprits 1807. Beiträge zur Feststellung der Verunreinigungen von Fluss- und Brunnenwässern 1811.
- Voit, Ausnutzung der Nahrungsmittel im Darmkanal d. Menschen 2236.
- Vollbrecht, H., Tribrombenzoëssäure 1708.
- und Wiesinger, H., Sulfbenzoëssäure 1715.
- Vortmann, G., Zur Kenntniss der Kobaltammoniumverbindungen 154. 1451.
- u. Natanson, S., Ueber Phosphorzinn 1453.
- W.**
- Wachendorff, C. u. Zincke, Th., Ueber Styrolenalkohol 1004. Ueber einige Methyl-derivate des Anthracens 1481.
- Wade, A. u. Tebbutt, J. L., s. u. Pat. 905.
- Wadsworth, T. L., s. u. Pat. 1750.
- Wagner, G., Correspondenzen aus St. Petersburg 80. 229. 404. 704. 971. 1101. 1728. 1898. 2057. 2237. Einwirkung von Acrolein auf Zinkäthyl 714.
- Wahl, Ueber Perbrombenzol 402. Bromirung des Hexans 1234.
- Wald, H., Ueber Azoverbindungen des Diphenyls 137.
- Waldbauer, A. u. Hell, C., Ueb. d. Einwirk. des alkoholischen Kalis auf Monobromisobuttersäure 448.
- Walker, A., s. u. Pat. 1906. 1976.
- Wallace, R. W., s. u. Pat. 1910. 1973.
- Wallach, O., Bemerkung über die Darstellung der Dichloressigsäure u. ihres Aethers 477. Weitere Beiträge zur Kenntniss des Chlorals 1525. Ueber die Wirkungsweise der Blausäure 2120.
- Wallach, O. und Busch, J., Einwirkung von Ferrocyankalium auf Chloral (Dichloressigsäure) und Butylchloral (Monochlorcrotonsäure) 1525.
- u. Hunäus, P., Zur Kenntniss der gechlorten Acrylsäuren 567.
- u. Oppenheim, F., Zur Kenntniss der Basen  $C_8H_{20-3}ClN$ , 1193.
- und Reincke, J., Ueber Tribrommilchsäure-Bromalide und  $\beta$ -Monobromacrylsäure 2128.
- Wallis, B., s. u. Pat. 893.
- Walsh, J., s. u. Pat. 227.
- Warren, C. M., s. u. Pat. 893. 894. 1754.
- Warrington, R., Nitrification 2241.
- v. Wartha, V. u. Schuller, A., Colorimetrische Untersuchungen 1298.
- v. Wasowicz, D., Crotaconsäure, ein neues Isomeres der Itaconsäure 822.
- Wassermann, M., Ueber das Eugenol 236.
- Watson, W. H., Aenderungen in der Zusammensetzung von Wasser aus einer der Seeküste naheliegenden Quelle 907.
- Watts, J., Pyrocatechin als Abkömmling gewisser Varietäten Gerbsäure 1764.
- Way, J. T., s. u. Pat. 219.
- Weaver, J. E., s. u. Pat. 715. 1755.
- Weber, A., Ueber Derivate des Dimethylanilins 760. Ueber Dioxynaphalin 1233.
- Weidel, H. u. Barth, L., Ueber die Einwirkung der Salzsäure auf Resorcin 1464.
- u. Gruber, M., Ueber die Einwirk. v. Brom auf d. Triamidophenol bei Gegenwart von Wasser 1137.
- u. v. Schmidt, M., Ueber eine Modification der Sauer'schen Schwefelbestimmungsmethode 1131.
- Weigel, A., s. u. Pat. 904.

- Weith, W., Zur Kenntniss des Carbo-triphenyltriamins 358. 402. Salicin im Harn 979. Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Harnstoffe 1743. Einwirkung der Schwefelsäure auf Aepfelsäure 1744.
- u. Merz, V., Mittheilungen aus d. Univers.-Laborat. in Zürich 746. (Ueb. Versuche zur Gewinnung aromat. Nitrile. Zur Kenntniss der Benzyl- u. Dibenzylsuccinsäure. Ueb. Derivate des Dimethylanilins). Vorl. Mittheilungen 1232.
- Weldon, W., s. u. Pat. 1976.
- Wells, G. J. J., s. u. Pat. 1912.
- Welp, Azobenzol, Azophenylen 1303.
- Wenghöffer, L., Ueber die Einwirkung von Sulfurylchlorid und Aethylschwefelsäurechlorid auf Anilin 441.
- Werdermann, R., s. u. Pat. 1906.
- Werigo u. Melikoff, Ueber Dichlorpropionsäure aus Glycerinsäure 1499.
- v. d. Weyde, P. H., s. u. Pat. 715.
- Wheeling, W. F., s. u. Pat. 894.
- White, J., s. u. Pat. 220. 906. 1171.
- Whiteaker, C., s. u. Pat. 1751.
- , D., s. u. Pat. 716.
- Whitley, J., s. u. Pat. 225.
- Whittread, W., s. u. Pat. 417. 1911.
- Whitwham, F. G., s. u. Pat. 222.
- Wichelhaus, H., Ueber die Formel des Chinhydrons 1781. 2005.
- u. Salzmann, M., Zur Kenntniss des Euxanthon 1397.
- Widman, O., Ueber Chlor-naphthaline 1724.
- u. Atterberg, A., Ueber neue Chlor-naphthaline 1841.
- Widmann, E., Ueber Nitrobenzoesäuren 1159.
- Wiesinger, H. u. Vollbrecht, H., Sulfibenzoësäure 1715.
- Wilde, E. A., s. u. Pat. 2246.
- Wilhelm, s. u. Pat. 717.
- Wilkinson, H. M., s. u. Pat. 1170.
- Willans, J. G., s. u. Pat. 726.
- Willgerodt, C., Mittheilungen. Einwirkung d.  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzols auf Sulfocarbamid 1686, auf  $\alpha$ -Dinitrophenylphenylimid, a. Carbanilid 1689.
- Williams, W. C., Ueb. Diisobutylabkömmlinge 908.
- , W. J., s. u. Pat. 1757.
- Willm, s. u. Pat. 2247.
- Willis, T., Ueber Steinkohle v. nördl. Polarkreise 1764. S. u. Pat. 227.
- Willm, Th., Chlorkohlensäureäther u. Kaliumcyanat 1740.
- Wilson, W. V., s. u. Pat. 2247.
- Winder, W. A., s. u. Pat. 716.
- Winogradoff, Einwirkung von Zinkmethyl (oder -äthyl) auf Bromacetyl-bromür 407.
- Winter, F., s. u. Pat. 717.
- Winterburn, J., s. u. Pat. 1750.
- Wirth, F., s. u. Pat. 223. 416. 1912. 1977. 2244.
- Wischnegradsky, A., Amylene 81. 405. 2059.
- Wise, W. L., s. u. Pat. 723. 1974.
- Wislicenus, Ueber Alkylsuccinogäther 2226.
- Witt, O. N., Phenylendiamin 296. Zur Geschichte des Chrysoïdins 350. Das Chrysoïdin und seine Umsetzungen 654. Wechselwirkung von Amidien mit Amidoazokörpern 873. Ueb. die Einwirkung primärer Amine auf Diphenylnitrosamin 1309. Ueb. einige neue Farbstoffe 1509. Aethylalkohol im Steinkohlentheer 2227.
- Witting, F. u. Post, J., Vorläufige Notiz über die Darstellung isomerer Sulfoxylol 745.
- Wochler, F., Trennung des Arsens von Nickel und Kobalt 546. Berichtigung 1548.
- Wolff, C., Ueber Diallylacetessigäther und seine Derivate 1956.
- J., s. u. Pat. 417. 720. 1756. 1757.
- Wolffhügel, Bodengase bei Barometerschwankungen 2236.
- Wollaston, C. J., s. u. Pat. 721.
- Woodall, C. T., s. u. Pat. 227.
- Woods, W. Z., s. u. Pat. 895.
- Woolley, C. D., s. u. Pat. 1752.



- Woronzoff, Dipropoxalsäure 1140.  
 Wreden, F., Ueber die Hydrogenisation des Benzols und seiner Homologen 712. 2241. Structur d. Camphersäure 714. Abspaltung von Salzsäure aus Orthotolylchlorid und Tolyldichlorid 806.  
 Wright, C., s. u. Pat. 1759.  
 —, C. R. A., Narcotin, Cotarnin und Hydrocotarnin 1600. Ueb. Aconitin 1764.  
 — u. Luff, A. P., Ueber chem. Dynamik 2052.  
 — u. Piesse, Citronenöl 1601.  
 Wroblevsky, E., Ueber ein neues Xylidin 1248. 1740.  
 Wüllner, A., Ueber die durch Einleiten von Wasserdampf in Salzlösungen hervorgerufene Temperatur u. über die Temperatur des aus Salzlösungen entweichenden Dampfes 256.  
 Wurster, C., Zur Kenntniss der Leimung des Papiers 1794.  
 Wurtz, A., Polymerisation des Aethylenoxyds 90. Ueber die Condensation des Aldols (Dialdan, Dialdansäure) 94. Einwirkung von Kaliumoxalat auf Chloralhydratdampf, Natur des letzteren 1184. 2222.  
 Wylam, C. J., s. u. Pat. 716.  
 Wiss, G., Zur Kenntniss des Glyoxalins 1365.  
 — u. Gnehm, R., Ueber Derivate des Diphenylamins 1276. 1318.
- Y.
- Yates, W. E., s. u. Pat. 415.  
 Young, J., s. u. Pat. 224. 2244.
- Young, T. G., Das Gas der Hundsgrotte 2243.  
 —, W., s. u. Pat. 723.  
 Yvon, Wismuthnitrate 1179.
- Z.
- Zapfle, F. C., s. u. Pat. 1753.  
 Zetter, Derivate des Phenanthrens 89. 1233.  
 Zincke, Th., Mittheil. aus dem chem. Institut zu Marburg 996. Untersuchungen über die Körper der Hydrobenzoinreihe 999.  
 — u. Hunäus, P., Ueber Styrolenalkohol (Phenylglycol) 1486.  
 — u. Thürner, W., Untersuch. über Pinakone u. Pinakoline 1473. Ueberführung v. o-Benzyltoluolderivaten in Anthracenderivate 1477.  
 — u. Wachendorff, C., Ueb. Styrolenalkohol 1004. Ueber einige Methylderivate des Anthracens 1481.  
 Zingler, M., s. u. Pat. 223. 1757. 1912.  
 Zinin, N., Ueber Isolepiden 80. Ueb. Amarsäure u. ihre Homologen 1735.  
 Zöllner, Ph., Kaliumxanthogenat als Conservierungsmittel 52.  
 — u. Grete, E. A., Ueber Ammoniumnitritbildung 2144.  
 Zorn, Ueber Nitrosylsilber 1306.  
 Züblin, J., Ueber Nitrobutan 1247. 2083. 2087.  
 Zulkowsky, K., Ueber die Bestandtheile des Corallins 460. Bildung der Rosolsäure aus Kresol u. Phenol 1201.  
 Zwietusch, O., s. u. Pat. 717.

## Sach-Register.

### A.

- Absorption** der in der Schwefel- und Salzsäure-Fabrikation entweichenden Dämpfe (Pat.) *H. Rayner* 722. Absorptionsapparat *G. Lunge* und *F. Salathe* 1827.
- Acetale**. Einwirkung von Natrium auf dieselb. *R. Hellon* u. *A. Oppenheim* 701.
- Acetamid**. Acetothiamid *A. Bernthsen* 38. Tribromacetamid *H. Weidel* u. *M. Gruber* 1148. *J. Guareschi* 1749. Phtalylacetamid *S. Gabriel* und *A. Michael* 1556. Bromirung v. Aethylacetamid *A. Michael* 1644. Methyl- u. Trichloräthylidendiäphenylacetamid, Trichloräthylidendiäacetamid *E. Hepp* 1650. Acetamid und Butylchloral, und Bromal *R. Schiff* und *G. Tassinari* 1785. *A. Pinner* 1964. Monochloracetamid und Sulfoharnstoff *R. Maly* 1853.
- Aceton**. Hexabromacetone *H. Weidel* und *M. Gruber* 1145.
- Acetonitril** und Chloral *E. Hepp* 1651. Acetonitril und Wasser und Salzsäure *A. Pinner* und *Fr. Klein* 1896.
- Acetophenon**. Beiträge zur Kenntniss des gechlorten Acetophenons *K. Dyckerhoff* 119. 531. *W. Stüdel* 1830. Acetophenoncarbonsäure u. Derivate *S. Gabriel* und *A. Michael* 1554. 2205. Ueber Acetophenonderivate *K. Buchka* 1714. *H. Hunnius* 2006.
- Acetyl**. Acetylamin aus Ammoniak und Aethylenchlorid *W. Knecht* 88. Einwirkung von Zinkmethyl (oder -äthyl) auf Bromacetyl bromür *A. Butlerow* und *Winogradoff* 407. Ueber Metanitro- und Metamidobenzacetylsäure *L. Liebermann* 861. Einwirkung von Acetylchlorid auf zweiatomige, zweibasische Säuren *R. Anschütz* 1881. Acetylchlorid u. Benzamid. oder Acetanilid *H. Hübner*, *F. Frerichs* und *C. Meyer* 2165.
- Acetylen**. Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf dass. *H. Lagermarck* und *A. Eltekoff* 637. Ueber Acetylendicarbonsäure *E. Bandrowski* 836. Acetylenharnstoff *H. Schiff* 890. *C. Böttinger* 1923. Wärmeabsorption bei Bildung von Acetylen *Lissanko* 1104.
- Aconitin** *C. R. A. Wright* 1764.
- Aconitsäure** im Zuckerrohrsaft und Colonialzucker *A. Behr* 851.
- Acrolein**. Einwirk. v. Zinkäthyl auf dasselbe *G. Wagner* 714. Oxydation d. salzsauren *Krestownikoff* 1104.
- Acrylsäure** und Derivate *H. Beckurts* u. *R. Otto* 264. 1948. Furfuracrylsäure *A. Baeyer* 357. 695. Paracrylsäure *G. Krestownikoff* 410. Ueb. die Teracrylsäure *R. Fittig* und *O. Kraft* 521. 1659. Zur Kenntniss d. gechlorten Acrylsäuren *O. Wallach* und *P. Hunäus*, *Th. Heymer* 567. Verhalten des acrylsauren Natriums gegen schmelzende Alkalien *E. Erlenmeyer* und *Fischer* 629. *E. Linemann* 1121. Ueber  $\beta$ -Monobromacrylsäure *O. Wallach* und *J. Reincke* 2128.
- Adipinsäure** und Dichloradipinsäure aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure *H. Beckurts* und *R. Otto* 1503.
- Äpfelsäure**. Verhalten zu Chrom-

- säuremischung *G. Papasogli* und *A. Poli* 1383, zu Schwefels. *W. Weith* 1744.
- Aethenyl. Acetyläthyltriimidobenzol *H. Salkowski* und *C. Rudolph* 1693.
- Aetherbildung. Die Grenzebene, ein Beitrag zu ders. *J. H. van 't Hoff* 669. Partielle Zersetzung u. Aetherbildung *J. Thomsen* 1023. Ueber d. Einfluss der Isomerie unter den Alkoholen und Säuren auf die Aetherbildung *N. Menschutkin* 1728. 1898. 2240. Aetherbildung mittelst Chlorwasserstoff *E. Demole* 1790. *J. Henry* 2041.
- Aethinphenylendiketon *S. Gabriel* und *A. Michael* 1560. 2207.
- Aethyl. Triäthylbenzylammoniumjodür und Benzyltriäthylammoniumjodür *A. Ladenburg* und *O. Struve* 43. *V. Meyer* 309. 964. 1293. *A. Ladenburg* 561. 1152. 1634. Wirkung d. Aethylbromids a. d. Organismus *A. Rabuteau* 95. Einwirkung von Zinkäthyl auf Bromacetyl bromür *A. Butlerow* und *Winogradoff* 409. Diäthylamin aus Diäthylecyanamid *M. Fielet* u. *R. Schiff* 427. Diäthylphenylarsin *A. Michaelis* 626. Einwirkung von Zinkäthyl auf Acrolein *G. Wagner* 714. Ueber d. Gefrierpunkt des Aethyläthers *A. P. N. Franchimont* 830. Aethylamido-dichloraldehyd *C. O. Ceck* 712. 878. Triäthylmethylstiboniumjodid *J. A. Le Bel* 903. Einwirkung von Zinkäthyl auf Anthrachinon *Ad. Claus* u. *Schnitz* 927. Aethylsulfinsäure *C. Pauly* 941. Dichtigkeit d. Triäthylphosphinoxyds *A. W. Hofmann* 962, des Diäthyl-nitrosamins *W. Knecht* 978. Notiz über Aeterpen *V. Meyer* u. *C. Petri* 990. *F. V. Spitzer* 1034. Zur Kenntniss d. Triäthylaminderivate *V. Meyer* 1291. Einwirkung von Zinkäthyl auf Allylborat *C. Counciler* 1656. Ueber gebromte und gechlorté Aethyläther *Fr. Kessel* 1667. 1994. Ueber Aethyl-mercaptan, Aethylsulfius. *P. Classon* 1727. Destillation von Aethylbromid und Aethylbenzoat mit Wasserdampf *A. Naumann* 2014. Vorkommen des Aethylalkohols im Steinkohlentheor *O. N. Witt* 2227.
- Aethylen. Einwirkung v. Ammoniak auf Aethylenchlorid *W. Knecht* 88. Polymerisation d. Aethylenoxyds *A. Wurtz* 90. Einwirkung von Silberoxalat auf Aethylenbromür *Karetnikoff* 410. Aethylenoxydecarbonsäure *V. v. Richter* 682. Einwirkung von Kalium- oder Natriumcarbonat oder -hydrat auf Aethylenbromür *S. Stempnewsky* 975. Wärmeabsorption bei der Bildung von Aethylen *Lissenko* 1104. Einwirkung v. Fluorbor auf Aethylen *Fr. Landolph* 1213. Einwirkung von Natrium auf Monochloräthylchlorür *H. Brunner* u. *R. Brandenburg* 1496. Phenyläthylketoncarbonsäure *S. Gabriel* und *A. Michael* 1561. 2207. Aethylenbildung *Eltekoff* 1903.
- Aethyliden. Trichloräthyliden-diphenylacetamid, -diacetamid, -dibenzamid *E. Hepp* 1651. Einwirkung v. Brom oder Jod auf Aethylidenoxychlorid *Fr. Kessel* 1667. 1676. Einwirkung von Chlor und Brom auf Aethylidenchlorüracetat ders. 1994. Ueber Aethylidenimidsilbernitrat *C. Liebermann* und *A. Goldschmidt* 2179.
- Alaun. Gewinnung (Pat.) *J. H. Johnson* 219. 228. (Pat.) *P.* und *F. M. Spence* 228. 1757. Ueb. Zersetzung v. geschmolzenem krystallisirten Kalialaun bei 100° in zugesachmolzenen Glasröhren *A. Naumann* 456.
- Albumin. Zersetzung desselben mit Baryhydrat *P. Schützenberger* 235. Ueber die Bildung von Phenol bei der Fäulniss von Eiweisskörpern. *E. Baumann* 685. Eiweisszerfall u. Verdauung *Kellner* 2235.
- Aldehyd. Zur Synthese d. Aldehyde *Chr. Göttig* 8. Zur Constitution des Aldehydammoniaks *R. Schiff* 165.

- Bildung von Säuren aus aromatischen Aldehyden *W. H. Perkin* 299. Leucht. der Aldehyde bei der Oxydation *Br. Radziszewski* 70. 321. 493. Ueber einige Aldehydverbindungen *E. Hepp* 1649. Einwirk. d. Aldehyde a. Chloral-ammoniak *R. Schiff* und *G. Tassinari* 1787. Ueber Thialdehyde *H. Klinger* 1877. Die bei Darstellung der Aldehyde entstehenden Nebenprodukte *St. Pagliani* 2055. Aldehydimidsilberverbindungen *C. Liebermann* und *A. Goldschmidt* 2179.
- Aldehydosäuren s. d. Säuren.
- Aldol. Condensationsprodukte (Dialdan und Dialdonsäure) *A. Wurtz* 94.
- Alizarin. Nachweis geringer Mengen desselben im Purpurin *E. Schunk* u. *H. Römer* 175. Darstellung (Pat.) *T. Holliday* 221. (Pat.) *A. M. Clark* 1168. (Pat.) *R. Simpson*, *A. Brooke* u. *T. Boyle* 1752. 1907. Darstellung von Alizarinfarbstoffen (Pat.) *J. H. Johnson* 1760.
- Alkalien. Alkalifabrikation (Pat.) *H. Gaskell* 223. Doppelsalze v. Calcium- und Alkalisulfat *A. Ditte* 234. Darstellung der Alkalisulfide u. Carbonate *C. Vincent* 898. Verhalten d. Alkalisulfide zum Wasser *P. Clässon* 1727.
- Alkohol. Prüfung des Alkohols auf einen Wassergehalt *A. Claus* und *Schnitz* 927.
- Allantursäure *L. Medicus* 544.
- Allophansäureäthyläther, zweifach geschwefelter *E. Blankenhorn* 445.
- Allyl. Zur Kenntniss der Bildung d. Allylsenfs *E. Schmidt* 187. Ueber die Constitution des Radicals  $C_3H_5$  im Eugenol *E. Erlenmeyer* 628. Allylborathexabromid, Einwirkung v. Zinkäthyl auf Allylborat *C. Couclet* 1655. Ueber Diallylacotessigäther und Derivate *C. Wolff* 1956. Abkömml. von Allylacetone *J. R. Crow* 2242.
- Allylen. Einwirkung von Schwefel. auf dasselbe *H. Lagermarck* und *A. Eltekoff* 640. Allylentetrachlorid *A. Pinner* 1057.
- Aloin. Oxydation dess. (Aloxanthin) *A. Tilden* 1604.
- Aluminium. Purpurin-Thonerdereaction *H. W. Vogel* 157. 373. *F. v. Lepel* 159. Gewinnung schwefelsaurer Thonerde (Pat.) *P. und J. M. Spence* 225. *Duncan* und *Newlands* 1912. 1972. Bromirung in Gegenwart von Aluminiumbromid *G. Gustavson* 971. 1101. Bildung v. Fluoraluminium *Cossa* und *Pecile* 1099. Bereitung reiner Thonerde *Duclat* 1172. Einwirkung v. Chloriden auf Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid *A. Friedel*, *C. Crafts* und *E. Ador* 1180. 1854. 2173. Gewinnung von Aluminium (Pat.) *E. A. Wilde* 2246.
- Amalgamirapparat (Pat.) *T. W. Irwin* 892. (Pat.) *W. Mc. Court* 1751. (Pat.) *C. Wright* 1759.
- Amarin. *Br. Radziszewski* 70. 498.
- Amarsäure und ihre Homologen *N. Zinin* 1735.
- Ameisensäure. Ueber Orthothioameisensäureäther *S. Gabriel* 185. Ameisensäure u. Toluyldiamin *A. Ladenburg* 1123 u. Amidophenol *ders.* 1124. Ueber Darstellung von Ameisensäure *V. Merz* und *J. Tibirica* 2117.
- Amide. Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf substituirte Säureamide *O. Fischer* 959. Zur Kenntniss der Thiamide einbasischer organ. Säuren *A. Bernthsen* 36. 1238. Ueber substituirte Thiamide *H. Leo* 2133. Einw. von Säurechloriden auf Abkömml. v. Amiden *H. Hübner* 2165.
- Amidoverbindungen s. d. Verbdg. selbst.
- Amine. Wechselwirkung aromatischer mit Amidoasokörpern *O. J. Witt* 873. Einwirkung der Amine auf Chloral *C. O. Cech* 712. 878. Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf aromat. Diamine *R. Biedermann* 1160.

- Ueber die Einwirkung primärer Amine auf Diphenylnitrosamin *O. N. Witt* 1309. Ueber Chinonamine *G. Schultz* 1791, *ders.* und *G. Neuhöffer* 1792. Gewinnung von Aminen aus Theer. (Pat.) *W. E. Gedge* 2247.
- Ammoniak. Constitution der Ammoniumverbindungen *A. Ladenburg* u. *O. Struve* 43. *V. Meyer* 309. 964. 1293. *A. Ladenburg* 561. 1152. 1634. Entweichen v. Ammoniak beim Bruch von Stahlschienen oder Axen *Barre* 91. *P. Regnard* 492. Constitution des Chloral- und Aldehydammoniaks *R. Schiff* 165. Ueber Einwirkung von Kohlenoxysulfid auf wässrige Ammoniakflüssigkeit *E. Schmidt* 191. Darstellung v. Ammoniumsulfat (Pat.) *A. M. Clark* 227. Gewinnung von Ammoniak (Pat.) *K. Kenyon* 415. (Pat.) *J. Swindells* 1912. 1975. Gewinnung von Ammoniaksalzen (Pat.) *F. Wirth* 416. (Pat.) *R. O. Paterson* und *F. W. Brothers* 724. (Pat.) *W. Morgan-Brown* 726. Darstellung v. Salmiak (Pat.) *W. I. Wise* 723. Einwirkung v. Ammoniak und essigsaurem Ammonium auf Chloralacetylcyanid *A. Pinner* u. *Fr. Fuchs* 1065.
- Amygdalin. Begleiter dess. in Kirschlorbeer- und Pfirsichblättern *Ch. Bougarel* 1173.
- Amyl. Tertiärer Amylalkohol *A. Butlerow* 81. Amylglycol *F. Flawitzky* 230. Gegenseitige Löslichkeit von Amylalkohol und Wasser *W. Alexejeff* 410. Einwirk. v. Chromylchlorid auf Amylchlorid *A. Etard* 1172. Diamyl *H. Grimshaw* 1602.
- Amylen. *A. Wischnegradsky* 81. 405. 2059. *F. Flawitzky* 230. 2059. *H. Lagermark* und *A. Eltekoff* 707. *Ders.* 1904. 2057. Amylenbicyanid und Kaliumhydroxyd *A. Bauer* und *J. Schuler* 2031.
- Analyse. Ueber eine neue Methode Kohlenstoffverbind. zu analysiren. *F. Frerichs* 26.
- Anethol. Ueber die Constitution des Radicals  $C_6H_5$  in demselb. *E. Erlenmeyer* 628. Einwirkung von Fluorbor auf Anethol *F. Landolph* 1213. Ueb. Anethol *W. H. Perkin* 1604. 2051. Angelicasäure *R. Fittig*, *J. Köbig* und *A. Isenbeck* 513.
- Anhydrobasen *H. Salkowski* 1692. *H. Hübner*, *F. Boyes*, *E. v. Schack*, *A. Brückner*, *L. Hanemann*, *D. O. Plate* und *W. Fricke* 1710.
- Anilbrenztraubensäure s. u. Pyrotraubensäure.
- Anilid s. u. Anilin.
- Anilin. Ueb. d. Darstellung v. Monomethylanilin *A. Kern* 195. *P. Hepp* 327. *A. W. Hofmann* 588. *E. Nölting* und *J. B. Boasson* 795. Ueber d. Einwirk. des Chlor-, Brom- und Jodmethyls auf Anilin *A. W. Hofmann* 591. Anilinschwarz Darstellung (Pat.) *A. M. Clark* 224. Elektrolytisches *F. Goppelsröder* 729. Reactionen d. Dimethylanilins *Hannimann* 403. 1235. Darstellung v. Anilinfarben (Pat.) *J. Wolff* u. *R. Betley* 417. 1756. 1757. (Pat.) *F. Field* 725. (Pat.) *W. V. Wilson* 2247. Ausnutzung von Rückständen der Anilinfabrikation (Pat.) *J. Wolff* und *W. A. Byrom* 417. Ueber die Einwirkung von Sulfurylchlorid und Aethylschwefelsäurechlorid auf Anilin *L. Wenghöffer* 441. Ueber das Verhalten einiger Anilinderivate beim Durchleiten durch glühende Röhren *R. Nitzki* 474. Indol aus Anilinabkömmlingen *A. Baeyer* und *H. Caro* 692. 1262. Gegenseitige Löslichkeit von Anilin und Wasser *W. Alexejeff* 708. Chloraniline *F. Beilstein* u. *A. Kurbatow* 711. 2089. Ueber Derivate des Dimethylanilins *A. Weber* 760. *R. Mertens* 995. Einwirkung von Anilin auf Brenztraubensäure *C. Böttinger* 818. Phtalin und Phtalein des Dimethylanilins *O. Fischer* 952. Ueber das Salicin des Methylanilins *derselbe* 954. Ueb.

- Monobenzoyldimethylanilin *ders.* 958. Nitrosoformanilid, Nitrosooxanilid *ders.* 959. Ueber die Base  $C_{13}H_{13}N$  aus dem Nachlauf des Anilins *C. L. Jackson* 960. Thermochem. Untersuch. einiger Verbindungen d. Anilingrouppe *W. Luginin* 974. Einwirkung von Anilin auf Chloralacetylanilid *A. Pinner* und *Fr. Fuchs* 1062. *O. Wallach* 1530. Thioformanilid *A. W. Hofmann* 1095. Benzothianilid *A. Bernthsen* 1238. Ueber Dichloracetanilid *C. O. Cech* 1265. Monochloracetanilid *ders.* 1376. Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Carbanilid *A. Fleischer* und *G. Nemes* 1295. Einwirkung von Phthalsäurechlorid auf Monobromdimethylanilin *O. Fischer* 1623, von Bittermandelöl und v. Furfurol auf Dimethylanilin *ders.* 1624 ff. Didi- und Dinitrophenylanilin *C. Willgerodt* 1639.  $\beta$ -Dinitroacetanilid *H. Salkowski* und *C. Rudolph* 1695. Para-, Meta- und Ortho-nitrobenzanilid und Salpetersäure *H. Hübner*, *E. v. Schwartz* 1703, u. Brom *ders.* und *H. M. Johnson* 1709. Darstellung der Mononitraniline *H. Hübner* und *F. Frerichs* 1716. Benzanilid und Bernsteinsäurechlorid oder Phosphorsäureanhydrid *dies.* 1720. Einwirk. v. Jodeyan auf Acetanilid, Benzanilid und Acetylchlorid, Bernsteinsäurechlorid *dies.* und *C. Meyer* 2165. Anilin, Benzanilid u. Nitraniline *dies.* und *Rabe* 1717. Einwirk. v. aromat. Sulfochloriden auf Dimethylanilin *W. Michler* 1742. Dianilidochlorchinon *G. Neuhöffer* u. *G. Schultz* 1792. Einwirkung von Natrium auf halogensubstituirte Aniline *R. Anschütz* und *G. Schultz* 1802. Einwirk. von Brom a. Dimethylanilin (Methylviolett) *H. Brunner* u. *R. Brandenburg* 1844. Chinon und Hydrochinon aus Anilin *R. Nietzki* 1934. 2003. Oxydation des Anilins mit Permanganat *S. Hoogewerff* und *W. A. van Dorp* 1936.
- Zur Kenntniss des Dimethylanilins *W. Michler* und *A. Gradmann* 2078. Thiobenz- und Thiacetanilid *H. Leo* 2133.
- Anisaldehyd *F. Tiemann* u. *H. Herzfeld* 63.
- Anissäure. Ueber die Constitution der Dinitroanissäure und ihrer Abkömmlinge *H. Salkowski* u. *C. Rudolph* 1254. Monacetylohranissäure *dieselben* 1696.
- Anstrich für Dächer (Pat.) *C. L. Fowler* 719. (Pat.) *T. Dana* und *B. Stuart* 1751. *Weisser* (Pat.) *F. V. Leyer* 723. Anstrich (Pat.) *J. B. Slichter* 894. (Pat.) *G. Barret* u. *A. d'Adhemar* 894. Anstrichfarbe aus Kohle (Pat.) *J. G. Tongue* 1975.
- Anthracen. Oxydiren *ders.* (Pat.) *C. Heinzerling* und *G. Mc. Gowan* 225. Ueber einige Halogenderivate *ders.* *F. Schwarzer* 376. *Diehl* 403. Anthracenhydrürhydrochinon *C. Liebermann* und *F. Giesel* 606. Einwirkung von Chromylchlorid auf Anthracen *A. Haller* 734. Ueber das Vorkommen von Methylanthracen im Steinkohlentheer *G. Schultz* 1051. *Derselbe* und *F. R. Japp* 1049. Zur Werthbestimmung des Anthracens *ders.* 1051. Einige Bromderivate desselben *W. Hammerschlag* 1212. Einwirkung von Chlor und Brom auf Anthracen *V. Merz*, *W. Weith* und *Diehl* 1233. Anthracenderivate aus *o*-Benzyltoluolderivaten *W. Thörner* und *Th. Zincke* 1477. Ueber einige Methyl-derivate des Anthracens *C. Wachendorff* und *Th. Zincke* 1481. Methylanthracen *R. Nietzki* 2014.
- Anthrachinon. Zur Kenntniss *ders.* *Ad. Claus*, *Gaess* und *Schnitz* 925. Ein neues Bioxyanthrachinon *E. Schunck* und *H. Römer* 1225. Ueber Anthrachinonbichlorid *W. Thörner* und *Th. Zincke* 1477. Methyl-, Dimethylanthrachinon, Methylanthrachinoncarbon- u. Anthrachinondicarbon-

- säure *C. Wachendorff* und *Th. Zincke* 1481. Anthrachinoncarbonsäure *R. Nietzki* 2013.
- Anthraflavon *A. Baeyer* 1081. *E. Schunck* und *H. Römer* 1225. *A. Rosenstiehl* 2166.
- Anthragallol *C. Seuberlich* 39.
- Anthranilsäure s. u. Benzoësäure.
- Apparate s. u. Vorlesungsvorlesungen.
- Appretur von Zeug (Pat.) *R. Lansdale* 226, für Garne und Gespinste (Pat.) *H. B. Barlow* 725.
- Archenit. Analyse dess. *N. Engström* 1727.
- Archibiosis. Ein Beitrag zur A. des des Hrn. *C. Bastian D. Müller* 776.
- Arcin *O. Hesse* 2161.
- Arsen. Volumetrische Bestimmung desselben *P. Champion* und *H. Pellet* 96. Trennung dess. von Nickel und Kobalt *F. Wöhler* 546. 1548. *A. Classen* 1824. Ueber arom. Arsenverbindungen *A. Michaelis* 622. Gewinnung d. Arsens aus Anilinfarberückständen (Pat.) *E. A. Parnell* 1909.
- Asbestpappe *Hartley* 1598.
- Asche der Mistel *H. Grandeau* und *A. Bouton* 236.
- Asparagin. Einwirkung v. Kaliumcyanat auf dasselbe *J. Guareschi* 1747.
- Asphaltpflaster (Pat.) *G. Clark* 222.
- Aspirator *R. Müncke* 538.
- Atranorsäure *Faternò* und *Ogialoro* 1100.
- Aurin s. u. Rosolsäure.
- Australen *A. Atterberg* 1202.
- Avogadro'sches Gesetz *L. Troost*, *H. St. Claire-Deville* 899.
- Azoverbindungen d. Diphenyls *H. Wald* 137. Zur Kenntniss der Methazonsäure *C. Kimmich* 140. Diamidoazobenzol s. u. Chrysoidin. Neue Untersuchungen über Diazoverbindungen *P. Griess* 525. Azonaphtalin *W. Klobukowski* 570. *W. H. Doer* 772. *P. Alexejeff* 873. Ueber amidirte Azoverbindungen der Toluyli-
- reihe *R. Nietzki* 662. 1155. Wechselwirkung von Amidon mit Amidoazokörpern *O. N. Witt* 873. Einwirk. primärer Amino auf Diphenylnitrosamin (Triazokörper) *ders.* 1309. Azobenzol, Azophenylen *A. Claus* und *Welp* 1308. Ueber aromatische Hydrazinverbindungen *E. Fischer* 1331. Sulfosäuren hydroxylirter u. amidirter Azokörper *O. N. Witt*. Einwirkung von schwefliger Säure und von Sulfinsäuren auf Diazoverbindungen *W. Königs* 1531. Ueber die Structur d. Diazoverbindungen der Sulfobenzolsäuren *H. Limpricht* 1534. Ueber einige Diazobenzolverbindungen *P. G. W. Tytke* 1576. Ueber Azophenetol *E. Hepp* 1652. Ersetzung einer Diazogruppe durch die Sulfgruppe *H. Hübner*, *H. Wiesinger* und *H. Vollbrecht* 1715. Darstellung von Azoverbindungen (Azobenzol) *R. Anschütz* und *G. Schultz* 1802. Ueber Orthoazobenzoësäure *P. Griess* 1863. Azophenylacetessigsäure *V. Meyer* 2075. Isonitrobutylazophenyl *J. Züblin* 2088. Ueber Metaazotoluol *J. Barsylowsky* 2097. Untersuchungen über Diazoverbindungen *H. Caro* und *Schraube* 2230.

## B.

- Bakterien. Entwicklung derselben im Harn *Bastian* 239. *D. Müller* 776. *Pasteur* u. *Joubert* 233. Verbreitung derselben in der Natur *dieselben* 490.
- Baldriansäure s. u. Valeriansäure.
- Barium. Verhalten des Baryts gegen Sauerstoff bei höherer Temperatur *Boussingault* 732. Die Zusammensetzung des krystallisirten, wasserhaltigen Jodbariums *J. Thomsen* 1343.
- Bariumsilicatkrystalle *E. W. Prevost* 1604. Gewinnung von Barytsalzen (Pat.) *Wallace* u. *Claus* 1973.
- Barytocalcit *A. Sjögren* 1727.
- Basen  $C_2H_4N_2ClN_2$  *O. Wallach* u. *F. Oppenheim* 1193.

- Baumwollsaamenöl. Reinigung (Pat.)** *H. B. Briggs* 416.
- Beizmittel für Garne und Gespinnste (Pat.)** *C. H. Sieber* 725.
- Benzaldehyd. Thiobenzaldehyd** *A. Bernthsen* 36. *H. Klinger* 1877. Ueber Abkömmlinge des Paroxybenzaldehyds *G. Mazzara* 1383. *F. Tiemann* u. *H. Herzfeld* 63. 1267. 2196. Berichtigung hierzu *dieselben* 213. Einwirkung von Aethylnitrat auf Benzaldehyd (Ueber einen vierten Nitrobenzaldehyd) *F. Fittica* 489. 1680. Toluyldiamin und Bittermandelöl *A. Ladenburg* 1126. Einwirkung von Fluorbor auf Benzaldehyd *F. Landolph* 1213. Bittermandelöl und Dimethylanilin *O. Fischer* 1624. Reduction des Nitrobenzaldehyds *E. Hepp* 1652. Benzaldehyd u. Chloralammoniak *R. Schiff* u. *G. Tassinari* 1787.
- Benzamid.** Ueber die Einwirkung nasirenden Wasserstoffs auf Benzothiamid *A. Bernthsen* 36. Benzamid u. Butylchloral *R. Schiff* u. *G. Tassinari* 1785. *A. Pinner* 1964.
- Benzanilid** s. u. Anilin.
- Benzenyldiphenylamidin** *A. Bernthsen* 1235.
- Benzhydrol.** Nitroprodukte *W. Staedel* u. *H. Praetorius* 1835.
- Benzidin** *H. Wald* 139.
- Benzoësäure.** Einwirkung der Schwefelsäure auf ein Gemisch von Gallus- u. Benzoësäure *C. Seuberlich* 38. Einwirkung von Anthranilsäure auf Brenztraubensäure *C. Böttinger* 367. Ueber Nitrobenzoësäuren *F. Fittica* 481. *L. Liebermann* 1036. *E. Widmann* 1159. Ueber Benzoënitrobenzoësäuren *F. Fittica* 486. Darstellung der Paramidobenzoësäure (Oxysuccinyl- und Oxyphthalylparamidobenzoësäure) *A. Michael* 576. Diamidosulfobenziddicarbonsäure *dieselbe* und *Th. H. Norton* 580. Ueber Metanitro- und Metamidobenzacetylsäure *L. Liebermann* 861. Doppelsalze der Benzoë- und Nitrobenzoësäure *H. Salkowski* 1257. Benzoësäure aus Benzylchlorür *C. Petri* 1275. Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf *o*-Benzyl- und *o*-Benzoylbenzoësäure *W. Thörner* u. *Th. Zincke* 1481. Ueber Orthoaldehydoparaoxybenzoësäure und ihre Umwandlung in Phenoldicarbonsäure *F. Tiemann* und *K. L. Reimer* 1562. Ueber eine Dinitro- u. Nitramidobenzoësäure *H. Hübner*, *A. Böcker*, *L. Grube*, *W. Stelzer* u. *R. Kollwage* 1702. Ueber einige Bi- u. Tribrom- u. Hydroxydibrombenzoësäuren *H. Hübner*, *A. D. Lawrie*, *H. Beutnagel*, *E. Schmidt*, *J. W. Ravell*, *R. Kollwage* u. *H. Vollbrecht* 1704. Sulfobenzoësäure *H. Hübner*, *H. Wiesinger* und *H. Vollbrecht* 1715. Synthese der Benzoësäure mit Hilfe von Chlorkohlenoxyd *A. Friedel*, *J. Crafts* u. *E. Ador* 1854. Ueber Orthoazobenzoësäure *P. Griess* 1868. Siedepunkt v. Benzoësäureanhydrid *R. Anschütz* 1882. Einwirkung v. Essiganhydrid auf Benzoësäure *dieselbe* 1883. Ueber das Verhalten der Benzoësäure im Organismus der Vögel *M. Jaffe* 1925. Destill. von Aethylbenzot mit Wasserdampf *A. Naumann* 2014. Bildung von Paraoxybenzoësäure aus Phenol *G. Hasse* 2185.
- Benzoïn.** Untersuchungen über die Körper der Hydrobenzoïnreihe *Th. Zincke* 999.
- Benzol.** Ueber Disulfocyanbenzol *S. Gabriel* 184. Ueber Chlorderivate des Benzols *F. Boilstein* u. *A. Kurbatoff* 270. Ueber die Benzolformeln von Kekulé u. Ladenburg *E. H. Armstrong* 299. Ueb. Benzolformeln *A. Ladenburg* 1154. Constitution *dieselbe* 1224. Ueber Sulfobenzolsäuren und Derivate *H. Limpricht* (in Gemeinschaft mit *Bahlmann*, *Beckurts*, *Heinzelmann*, *Langfurth*, *Bässmann*) 315. 1534. Ueber Perbrombenzol



- Wahl* 402. *Ruoff* 403. Einwirkung von Chlorschwefel auf Benzol *Schmid* 403. Einwirkung von Chromylchlorid auf Benzol u. Nitrobenzol *A. Etard* 496, auf Dibrombenzol *derselbe* 736. Azobenzoldiäthyl- (dimethyl) amidocarbonylbenzol, Azocarboxylbenzoldimethylamidobenzol, Azobenzoldimethylamidobenzol, Azosulfoxylbenzoldimethylamidobenzol, Metazocarboxylbenzolmetadimethylamidocarbonylbenzol *P. Griess* 525. Chlornitrobenzole *F. Beilstein* u. *A. Kurbatoff* 711. Hydrogenisation d. Benzols u. seiner Homologen *F. Wreden* 712. 2241. Ueb. Oxychloration des Benzols *F. Krafft* 797. Phosphobenzol *H. Köhler* und *A. Michaelis* 807. Ueber die Entstehung der Benzolkohlenwasserstoffe bei der trocknen Destillation *O. Jacobsen* 853. Zur Darstellung des Benzolsulhydrats aus Benzolsulfinsäure. Neue Methode der Ueberführung des Benzoldisulfids in Benzolsulhydrat *R. Otto* 939. Ueber Jodbenzolsulfonsäure *W. Lenz* 1135. Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrobenzolsulfonsäuren *A. Claus v. Graeff* 1304. Azobenzol *derselbe* u. *Welp* 1303. Einwirkung des Diazobenzols auf die  $\alpha$ -Naphtholsulfosäure *A. W. Hofmann* 1378. Destill. von Benzol und Nitrobenzol mit Wasserdampf *A. Naumann* 1421. 2014. Verhalten von Diazobenzolsalzen gegen schweflige Säure und Sulfinsäuren *W. Kömigs* 1531. Ueber einige Diazobenzolverbindungen *P. G. W. Typke* 1576. Einwirkung von  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol auf Sulfocarbamid,  $\alpha$ -Dinitrophenylphenylimid, Carbanilid *C. Willgerodt* 1686. Ueber Anhydrobasen, welche sich vom Triamidobenzol ableiten *H. Salkowski* und *C. Rudolph* 1692. Orthodiamidobenzol und Jodcyan *H. Hübner* u. *H. Freichs* 1715. Ueber Einwirkung von Jodamyl und Jodamyl und Jod auf Anhydrobenzoyldiamidobenzol *derselbe* u. *A. Pichler* 1720. Darstellung von Azobenzol *R. Anschütz* u. *G. Schultz* 1802. Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Benzol *A. Friedel, J. Crafts* u. *E. Ador* 1854. Einwirkung von salpeters. Diazobenzol auf Acetessigäther *V. Meyer* 2075. Zur Kenntniss der Bildung und Constitution des Benzoldisulfoxids *C. Pauly* u. *R. Otto* 2181. Phenolbidiazobenzol *H. Caro* u. *Schraube* 2230. Krystallmessungen isomerer Benzolsubstitutionsprodukte *Groth* 2231.
- Benzonitril** aus Dimethylanilin *R. Nietzki* 474. Benzonitril u. Chloral *E. Hepp* 1651. Orthonitro- und -amidobenzonitril *H. Hübner* u. *C. P. Baerthlein* 1713. Benzonitril u. Isobutylalkohol *A. Pinner* u. *Fr. Klein* 1890, u. Wasser u. Salzsäure *dieselb.* 1896.
- Benzophenon.** Nitroprodukte dess. *W. Stadel* und *H. Frätorius* 1835. Synthese dess. mit Hilfe von Chlorkohlenoxyd *A. Friedel, J. Crafts* u. *E. Ador* 1854. Dimethylbenzophenon *dieselben* 2173.
- Benzoyl.** Benzoylverbindungen von Orthoparaamidophenol,  $\alpha$ -Amidonitrophenol u.  $\beta$ -Diamidophenol *K. Stuckenberg* 380. Ueber das Verhalten des Cyanbenzoyls gegen Salzsäure *L. Claisen* 429. Phenoxyssäure aus Cyanbenzoyl *H. Hübner* u. *K. Buchka* 479. Ueber Eigenschaften und Verhalten der aus Benzoylcyanid entstehenden Phenylglyoxyssäure *L. Claisen* 844. 1663. Ueber Monobenzoyldimethylanilin *O. Fischer* 958. Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf *o*-Benzoylbenzoësäure *W. Thörner* u. *Th. Zincke* 1481. Benzoylcarbinol und Benzoylameisensäure *P. Hunäus* u. *Th. Zincke* 1486. Benzoylossig(ortho)carbonsäure *S. Gabriel* u. *A. Michael* 1555. 2200. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Xylidin *H. Hübner* und *F. Boyes* 1710, auf

- Orthoamidobenzoësäure *derselbe*, O. Kern und J. Pini 1713. Ueber die Einwirkung von Jodamyl und Jodamyl und Jod auf Anhydrobenzoyldiamidobenzol H. Hübner u. A. Fickler 1720. Einwirkung von Benzoylchlorid auf wasserfreie Oxalsäure R. Anschütz 1882. Ueber Benzoylphenol O. Dübner u. W. Stackmann 1969. Benzpinakon W. Thörner und Th. Zincke 1473.
- Benzyl. Triäthylbenzylammoniumjodür und Benzyltriäthylammoniumjodür A. Ladenburg u. O. Struve 45. V. Meyer 309. 964. 1293. A. Ladenburg 561. 1152. 1634. Benzyläther M. Conrad u. W. R. Hodgkinson 254. Benzyl- und Dibenzylessigsäure L. Sesemann 758. Benzyl- u. Dibenzylselenharnstoff P. Spica 888. Dibenzyltoluylen-diamin A. Ladenburg 1126. Ueber Parabrombenzylverbindungen C. L. Jackson und W. Lowery 1209. Ueberführung von *o*-Benzyltololderivaten in Anthracenderivate W. Thörner u. Th. Zincke 1477. Benzyleyanid und Methylal und Chloral E. Hepp 1650. Darstellung von Benzylalkohol *derselbe* 1652. Einwirkung von Borchlorid auf letztere C. Coumcler 1657. Chlorbenzyl und Dimethylanilin W. Michler u. A. Gradmann 2078. Einwirkung von Natrium auf Benzylacetat Conrad 2225.
- Bernsteinsäure. Ueber das Einwirkungsprodukt der Alkalimetalle auf den Bernsteinsäureäthyläther F. Herrmann 107. 646. Bernsteinsäure aus Mannit A. Filtz 276. Darstellung von Bernsteinsäureanhydrid R. Anschütz 325. Isobernsteinsäureäthyläther G. Krestownikoff 409. Oxy-succinylparamidobenzoësäure, Tolylsuccinimid A. Michael 576. Bernsteinsäure aus Cyankalium u. Chlormaleinsäureäther A. Claus u. Franck 928. Verhalten der Dibrombernsteinsäure gegen Cyankalium A. Claus u. Callies 929. Einwirkung von Natriumacetat auf ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid und Bernsteinsäure S. Gabriel u. A. Michael 1559. Dinitrosuccinaphthyl- und Tetranitrosuccinaphthylamid H. Hübner u. L. Hagemann 1713. Benzanilid u. Bernsteinsäurechlorid *derselbe* u. L. Frerichs 1720. Einwirkung von Succinylchlorid und Acetanhydrid auf Bernsteinsäure und Bibrombernsteinsäure R. Anschütz 1883. Bernsteinsäurechlorid u. Acetanilid H. Hübner, F. Frerichs u. C. Meyer 2165.
- Beryllium. Bildung von Fluorberyllium Cossa und Pecile 1099.
- Betaïn. Neue Darstellung desselben R. Frühling u. J. Schulz 1070.
- Betonpflaster (Pat.) C. M. Warren 893.
- Bienenwachs. Prüfung desselben auf Harz E. Schmidt 837.
- Bier. Nachweis von Pikrinsäure in demselben D. Vitali 83. Bereitung desselben (Pat.) F. N. G. Gill 906. (Pat.) C. H. Gill 1759. (Pat.) W. Garlon 1906. Analyse interessanter Biere C. Reischauer 1341.
- Billardkugelncomposition (Pat.) G. Magnus 715.
- Bittermandelöl s. u. Benzaldehyd.
- Biscuits (Pat.) H. W. Hart 225. 905.
- Blatter. Ueber das Gift derselben Pasteur u. Joubert 1171.
- Blau flüssiges (Pat.) T. S. Robinson 718.
- Blausäure. Nachweis u. Bestimmung derselben J. Sorokin 708. Einwirkung derselben auf Salzsäure und Glyoxylsäure C. Böttinger 1084. Absorption von Kohlenoxyd in Blausäure *derselbe* 1122. Ueber die Wirkungsweise der Blausäure O. Wallach 2120.
- Blei. Bleisalze in Aschen organischer Substanzen G. Campani 82. Corrosion von Bleiröhren durch Flusswasser Bischof 298. Behandlung von Bleierzen (Pat.) D. G. Fitz-Gerald 721.

- Einwirkung verschiedener Salzlösungen auf Blei *M. M. P. Muir* 907. Elektrolytische Bestimmung von Blei *Parodi* u. *Mascazzini* 1098. Reduction v. Schwefelblei (Pat.) *W. White* 1171.
- Bleichen von Eichenseide (Pat.) *C. D. Abel* 223; von Jute (Pat.) *H. S. Haas* 417; von Seide und Wolle (Pat.) *T. J. Smith* 906; von Zuckersäften (Pat.) *C. J. True* 1168; von Thierfasern (Pat.) *F. Wirth* 2244. Bleichmittel (Pat.) *T. de Dienheim-Brochocki* 2246.
- Bleiweiss. Zerkleinern des Schaumes (Pat.) *W. H. Gregg* u. *M. Frost* 719. Darstellung (Pat.) *W. Lang* 905. (Pat.) *E. Milner* 1167. (Pat.) *L. Brumlen* 1751. (Pat.) *J. C. Martin* 1757. (Pat.) *J. C. Cookson* 1759.
- Blut. Bestimmung des Harnstoffs in demselben *P. Picard* 91. Kupfer im Blut des Rehes *S. Cloëz* 493. Absorption der Kohlensäure durch Blut *Setschenoff* 972. Entfärben von Blutalbumin (Pat.) *Kingzett* und *Zingler* 1912.
- Boden. Absorptionsfähigkeit *Orth* 2234. Kohlensäuregehalt bewaldeter und unbewaldeter *Ebermayer* 2234. Bodenanalyse *Orth* 2235. Kohlensäuregehalt *Rosenthal* 2235. Nitrication im Boden *Soyka* 2235. Lüft im verunreinigten *Smolenski* 2235. Bodengase bei Barometerschwankungen *Wolffhügel* 2236.
- Boletus luridus*. Farbstoff desselben *G. Cugini* 1099.
- Bor. Einwirkung von Fluorbor auf organische sauerstoffhaltige Substanzen und Kohlenwasserstoffe *F. Landolph* 1312.
- Borneole *J. de Montgolfier* 728.
- Borsäure. Baumwolle zum Präserviren (Pat.) *C. G. Am Ende* 717. Ueber Borsäureäther *H. Schiff* 891. *C. Counciler* 1655. Antiseptische Wirkungen der Borsäure *G. Polli* 1382.
- Brennmaterial (Pat.) *M. B. Eaton* 1755.
- Brennofen (Pat.) *J. Winterburn* 1750. Brenz- s. u. Pyro-.
- Brenzcatechin. Homobrenzcatechin *F. Tiemann* u. *N. Nagai* 210. Brenzcatechin aus Gerbsäuren *J. Watts* 1764.
- Brom. Destillirapparat (Pat.) *J. W. Urwine* 719. Darstellung (Pat.) *C. Heinzerling* 722. Brom aus Seetang (Pat.) *E. P. Alexander* 906. Neue Bromirungsmethode aromat. Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumbromid *G. Gustavson* 971. 1101. Bildungswärme der Brom- u. unterbromigen Säure *Berthelot* 897. Wärmeconstanten der Sauerstoffverbindungen des Broms *derselbe* 900. Lösungswärme der Bromverbindungen *J. Thomsen* 1017. Erschöpfende Bromirung *V. Marz* u. *W. Weith* 1232.
- Bromalammoniak und Derivate *R. Schiff* und *G. Tassinari* 1786. Tribrommilchsäurebromalide *O. Wallach* und *J. Reincke* 2128.
- Bromdichromazin, Bromdichromsäure *H. Weidel* u. *M. Gruber* 1137.
- Bromoform *E. Schmidt* 193.
- Bromwasserstoff. Bildungswärme desselben *Berthelot* 897.
- Bronzircomposition (Pat.) *L. J. Roucou* 1167.
- Brucin. Krystallform desselben *E. Schmidt* 838. Polysulfhydrat desselben *derselbe* 1288.
- Buchenholztheercreosot. Bestandtheile desselben *F. Tiemann* u. *B. Mendelsohn* 57.
- Butan. Ueber Nitrobutan *J. Züblin* 1274. 2083. 2087.
- Butterfett. Analyse desselben *M. Kretschmar* 2091.
- Buttersäure, normale *V. Meyer, J. Barbieri* und *Fr. Forster* 133. Ueber die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf Monobromisobuttersäure (Darstellung der Aethyloxyisobutter-

- säure) *C. Hell* u. *A. Waldbauer* 448.  
 Brombuttersäure *E. Erlenmeyer* 636.  
 Dioxybuttersäure *Hanriot* 727. Ueber  
 Chlorbuttersäure *L. Balbiano* 1749.  
 Ueber Diäthylbetaoxybuttersäure *H. Schnäpp* 1953. 2227. Einwirkung  
 von feinverth. Silber auf Bromiso-  
 buttersäureäther *C. Hell* 2229.
- Butyl.** Butylamin, Butylalkohol, Di-  
 butylnitrosamin *V. Meyer, J. Barbieri*  
 und *Fr. Forster* 130. *E. Linne-  
 mann* 1120. Ueber Diisobutylab-  
 kömmlinge *W. C. Williams* 908. Iso-  
 butylsulfonsäure *C. Pauly* 941. Ein-  
 wirkung von Ferrocyankalium auf  
 Butylchloral *O. Wallach* u. *J. Busch*  
 1530. Isobutylborat *C. Counciler* 1656.  
 Butylchloralammoniak und Derivate  
*R. Schiff* und *G. Tassinari* 1734.  
*A. Pinner* 1964. Benzonitril und  
 Isobutylalkohol *A. Pinner* u. *Fr. Klein*  
 1890. Isonitrobutylazophenyl *J. Zü-  
 blin* 2088.
- Butylen.** Normales Butylenbromid *V. Meyer, J. Barbieri* und *Fr. Forster*  
 136.
- G.**
- Cacaobutter** *C. T. Kingszett* 2243.  
**Cadmium.** Verbrennung desselben  
 (Vorl. Vers.) *F. Gramp* 1685.  
**Caffein** aus Theo *P. Cazeneuve* und  
*O. Caillot* 494. *Legrip* und *A. Petit*  
 731.  
**Calcium.** Doppelverbindungen von  
 Calciumsulfat mit den Alkalisulfaten  
*A. Ditte* 234. Calciumsulfate *J. B. Hannay*  
 296. Die Löslichkeit des  
 Gypses in Wasser und einigen Salz-  
 lösungen *J. H. Droeze* 330. Reaction  
 zwischen Calciumcarbonat und Oxal-  
 säure *A. Emmerling* 650.  
**Calorimetrische Untersuchungen** *A. Schuller*  
 und *V. v. Wartha* 1293.  
**Campher.** Einwirkung von Fluorbor  
 auf denselben *Fr. Landolph* 1213.  
**Camphersäure.** Structur derselben  
*F. Wreden* 714. Einwirkung von  
 Essigsäureanhydrid auf dieselbe *R. Anschütz*  
 1883.  
**Cantharidin** und Cantharsäure *J. Piccard*  
 1504.  
**Capronsäure.** Oxydation und Bro-  
 mirung derselben *E. Erlenmeyer* 636.  
 Trichlorcapronsäure aus Hexylchloral  
*A. Pinner* 1052.  
**Carbaminthioglycolsäure** *P. Claesson*  
 1350.  
**Carbodiphenylimid** *V. Merz, W. Weith*  
 und *May* 1234.  
**Carbureter** (Pat.) *J. M. Pollard* und  
*W. R. Barton* 894. (Pat.) *A. Mc. Millen*  
 und *H. Minor* 895. (Pat.) *C. Edgar*  
 1750. (Pat.) *D. Bickford* 1752. (Pat.)  
*J. A. Pierce* 1753.  
**Cement.** Bereitung (Pat.) *J. Bowing*  
 417. (Pat.) *W. D. Latham* 892. (Pat.)  
*F. Dresser* 1170. (Pat.) *J. Ducournau*  
 1170. (Pat.) *U. Cummings* 1752.  
 für Leder (Pat.) *W. Dippert* 893.  
**Chemische Reaction.** Einfluss von  
 Zeit und Masse in derselben *M. M. P. Muir*  
 2243.  
**Chinaalkaloide** *Pasteur* 735. *O. Hesse*  
 2152.  
**Chinamin, Conchinamin, Chinamidin,**  
 Apochinamin, Chinamicin *O. Hesse*  
 2157.  
**Chinasäure.** Ueber die Constitution  
 derselben *W. F. Hillebrand* und *R. Fittig*  
 523.  
**Chinhydrin.** Ueber die Formel des-  
 selben *C. Liebermann* 1614. 2000.  
*H. Wichelhaus* 1781. 2005. Zur  
 Kenntniss desselb. *R. Nietzki* 2003.  
**Chinidin** *O. Hesse* 2149.  
**Chinin, Conchinin, Chinioin, Dicon-**  
**chinin** *O. Hesse* 2152.  
**Chinizarin** aus Purpurin *E. Schunk*  
 und *H. Römer* 550. Ueber die Re-  
 ductionsprodukte des Chinizarins *C. Liebermann*  
 und *t. Giesel* 606. Ueb. Methylchinizarin  
*R. Nietzki* 2011.  
**Chinon.** Dichlorchinon *F. Kraft* 797.  
 Ueber Chinonamine *G. Schultz* 1791.  
 Ueber die Einwirkung von Aminen

- auf gechlorte Chinone *derselbe* und *G. Neuhöffer* 1792. Zur Darstellung der Chinone *R. Nietzki* 1934. 2005.
- Chlor. Darstellung (Pat.) *H. Deacon* 221. 225. 228. 414. 1908. (Pat.) *R. Hasenclever* 415. (Pat.) *D. Dow* und *J. Taffer* 725. Darstellung von Chlorkalk (Pat.) *W. Riddell* 417. Oxychloration des Benzols *F. Krafft* 797. Reactionsverhältnisse einiger Fettkörper bei durchgreifender Chlorirung *derselbe* 801. Lösungswärme der Chlorverbindungen *J. Thomsen* 1017. Erschöpfende Chlorirung *V. Merz* und *W. Weith* 1232.
- Chloral. Zur Constitution des Chloralammoniaks *R. Schiff* 165. Einwirkung von Chloral auf Cyanamid *M. Fileti* und *R. Schiff* 426. Einwirkung der Amine auf Chloral *C. O. Cech* 712. 878. Natur des Chloralhydratdampfes. Einwirkung von Kaliumoxalat auf denselben *L. Troost* 899. *A. Wurtz* 1174. 2222. Zur Kenntniss des Chlorals *A. Pinner* u. *Fr. Fuchs* 1058. Einwirkung von Fluorbor auf dasselbe *Fr. Lundolph* 1213. Weitere Beiträge zur Kenntniss desselben *O. Wallach* 1525. Chloral und Benzylecyanid oder Aceto- oder Benzonitril *E. Hepp* 1650. Zur Kenntniss ammoniakalischer Chloralderivate *R. Schiff* und *G. Tassinari* 1783. *A. Pinner* 1964.
- Chlorbromkohlenstoff aus Trichloressigsäure *J. H. van 't Hoff* 678.
- Chlorhydrin. Einwirkung von Natrium auf Epichlorhydrin *A. Claus* und *G. Stein* 566. Einwirkung von Cyankalium auf Monochlorhydrin *Hanriot* 727.
- Chlorjod s. u. Jod.
- Chlorkohlenoxyd, Chlorkohlensäureäthyläther und Kaliumcyanat *Th. Wilm* 1740. Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Benzol *A. Friedel*, *C. Crafts* und *E. Ador* 1854, auf Toluol *dieselben* 2173.
- Chlorophyll. Neuer Farbstoff in demselben *Ch. Bougarel* 1173. Bestandtheile desselben *E. Fremy* 1175.
- Chlorsäure. Wärmeconstanten der Sauerstoffverbindungen des Chlors *Berthelot* 900. *J. Thomsen* 1026.
- Choleraarznei (Pat.) *A. M. Dunn* 894. (Pat.) *W. Z. Woods* 895. (Pat.) *M. R. Tewell* 1753.
- Cholestensäure, Cholsäure *P. Latschinoff* 2059.
- Cholesterin. Oxydation desselben *P. Latschinoff* 82.
- Chrom. Einige Chromsalze *A. Etard* 1174.
- Chromeisensteine. Analyse und Constitution *A. Christomanos* 10. 343. Chromgehalt in denselben *S. Kern* 413. *D. Mendelejeff* 414. Künstliche Darstellung *Gerber* 1173.
- Chromsäure. Darstellung von Alkalichromaten (Pat.) *J. White* 220. Darstellung von Kaliumbichromat (Pat.) *J. A. C. F. Clouet* 418. (Pat.) *C. Heinzerling* 722. (Pat.) *J. Townsend* 1168. Ofen zur Erzeugung von Chromaten (Pat.) *J. Mactear* 1973.
- Chromylechlorid. Einwirkung desselben auf Toluol, Hexan- und Essigsäure *A. Etard* 236; auf Benzol, Nitrobenzol und Phenol *derselbe* 496; auf Nitrotoluol und Bibrombenzol *derselbe* 736; auf Amylchlorid *derselbe* 1172; auf Anthracen *A. Haller* 734.
- Chrysanissäure s. u. Anissäure.
- Chrysen. Dampfdichte *W. Knecht* 2074.
- Chrysin, Tectochrysin und Homologe *J. Piccard* 176.
- Chrysoïdin. Zur Kenntniss desselben *A. W. Hofmann* 213. Zur Geschichte desselben *O. N. Witt* 350. Noch ein Wort über dasselbe *A. W. Hofmann* 388. Das Chrysoïdin und seine Umsetzungen *O. N. Witt* 654.
- Cinchonin, Dicinchonin, Cinchonidin, Cinchonicin und Homoverbindungen *O. Hesse* 2155.

- Citraconsäure.** Beziehungen zwischen derselben und Mesaconsäure *A. Landolt* und *R. Fittig* 516.
- Citronenöl** *Wright* und *Piesse* 1601.
- Cloakenstoffe.** Behandlung (Pat.) *F. G. Whitwham* 222. (Pat.) *W. E. Newton* 222. (Pat.) *W. Morgan-Brown* 223. (Pat.) *M. F. Anderson* 227. (Pat.) *J. J. Coleman* 228. (Pat.) *J. Hanson* 722. (Pat.) *T. Stevens* 724. (Pat.) *A. M. Clark* 726. (Pat.) *J. W. Slater* 906. (Pat.) derselbe und *C. Rawson* 907. 1756. 1908. (Pat.) *A. Le Tellier* 1167. (Pat.) *G. Bischof* 1908.
- Coca-Auszug** (Pat.) *A. Lloyd* 1907.
- Colein** *A. H. Church* 296.
- Coniin** *A. Petit* 896.
- Conserviren des Obstes** (Pat.) *S. Bradley* 895. Conservirte Gemüse *Guillemare* 897. S. a. Präserviren.
- Constitution.** Zusammenhang zwischen derselben und der optischen Activität *J. H. van 't Hoff* 1620.
- Corallin** s. u. Rosolsäure.
- Correspondenzen** *G. Wagner* aus St. Petersburg 30. 229. 404. 704. 971. 1101. 1728. 1898. 2057. 2237. *H. Schiff* aus Turin 82. 293. 888. 1098. 1381. 1745. 2054. *R. Gnehm* aus Zürich 85. 402. 975. 1272. 1740. *A. Henninger* aus Paris 89. 232. 490. 727. 896. 1171. *R. Gerstl* aus London 296. 907. 1597. 2050. 2241. *W. Gibbs* aus Amerika 1334. *C. W. Blomstrand* aus Lund 1722. *R. Gerstl* die Chemie auf der 47. Vers. der Br. Assoc. 1761. *C. Liebermann* die Chemie auf der Naturforscher-Versammlung in München 2221. *R. Gerstl* Patentspecificationen für Grossbritannien und Irland 219. 414. 720. 904. 1166. 1756. 1906. 1972. 2244. *P. T. Austen* Patentspecificationen für die Ver. St. von Nord-Amerika 715. 891. 1750. 1752.
- Cotarnin** und **Hydrocotarnin** *Wright* 1600.
- Cotorinden.** Ueber einige Bestandtheile derselben *J. Jobst* u. *O. Hesse* 249.
- Crotaconsäure** *A. Claus* und *D. v. Wasowicz* 822.
- Crotonöl.** Zur Kenntniss der flüchtigen Säuren desselben *E. Schmidt* und *J. Berendes* 835.
- Crotonsäure.** Einige Homologe der gechlorten *E. Demarçay* 1177. Darstellung der Monochlorcrotonsäure aus Butylchloral *O. Wallach* und *J. Busch* 1529. Zur Geschichte der Methylcrotonsäure *A. Rücker* 1954. *W. v. Miller* 2036.
- Crotylbromür** u. Derivate *H. Lagermarck* und *A. Eltekoff* 704. 1902.
- Cubeben.** Ueber einige Bestandtheile derselben *E. Schmidt* 188.
- Cumarin, Paracumarin, Paracumarhydrin** *J. Jobst* und *O. Hesse* 250. Zur Synthese des Cumarins aus Salicylaldehyd *F. Tiemann* und *H. Herzfeld* 287; aus Acetylorthocumarsäure dieselben 287. Bildung von Cumarin *W. H. Perkin* 299.
- Cumarsäure.** Para-, Ortho-, Acetylpara-, Acetylortho- und Hydroorthocumarsäure *F. Tiemann* u. *H. Herzfeld* 65. 283. Orthocumarsäure aus Cumarin *C. Schotten* 69.
- Cuminaldehyd.** Ueber einige Derivate desselben *A. Raab* 52. Ueber das Verhalten des Cuminols gegen Kalihydrat *R. Meyer* 149.
- Cumol.** Cumophenol *Paternò* und *Spica* 83. 294. Ueber das Phoron-Cumol *O. Jacobsen* 855. Verwandlung von Pseudocumol in Trimellithsäure *G. Krinos* 1491. Einwirkung von Zinkäthyl auf Cumylchlorür *Paternò* und *Spica* 1746.
- Cusconin, Cusconidin** *O. Hesse* 2161.
- Cyan.** Gasförmiges und aromatische Kohlenwasserstoffe *V. Merz, W. Weith* und *K. Scheinberger* 753.
- Cyanamid.** Zur Constitution desselben *M. Filati* und *R. Schiff* 425.

- Einwirkung von Chloral auf dasselbe *dieselben* 426. Diäthyloyanamid *dieselben* 427. Jodcyan und Amide *II. Hübner, F. Frerichs und Rabe* 1715.
- Cyanverbindungen. Untersuchungen über organische Säurecyanide *L. Claisen* 420. 844. 1663. Aromatische Halogenkohlenwasserstoffe und Cyanmetalle *V. Merz, W. Weith und K. Schelberger* 746. Halogencyanüre und aromatische Verbindungen *dieselben* 756. Dampfdichte der Isocyanüre *W. Knecht* 978. Ueber Cyanguanidine *O. Landgrebe* 1587. Ueber Cyanverbindungen des Goldes *C. G. Lindbon* 1725.
- Cyanwasserstoff s. u. Blausäure.
- Cymol *G. L. Balbiano* 296. 890. *B. Radziszewski* 890. Schwefelhaltige Derivate desselben *J. Berger* 976. Bromirung desselben *G. Gustavson* 1101. Binitrochlorocymol *A. Ladenburg und Th. Engelbrecht* 1218. Ueb. einige Cymolderivate *E. v. Gerichten* 1249. 2229. Einwirkung v. Natriumamalgam auf Bromocymol *Paterno u. Colombo* 1749.
- Cyrtolit *A. E. Nordenskjöld* 1727.
- D.**
- Dachungsmaterial (Pat.) *C. M. Warren* 893. 894. 1754.
- Dampf s. u. Wasser.
- Dampfdichte. Ueber eine Modification der Dampfdichtebestimmung *G. Goldschmidt und G. Ciamician* 641. Zur Geschichte derselben *A. W. Hofmann* 962. Bemerkung *V. Meyer* 1070. Constanten der Woodschen Legirung *dieselbe* 1275. Ueber eine Modification des Hofmann'schen Apparates *Muir und Suguira* 1598. Ueber abnorme Dampfdichten *J. Guareschi* 2055. Ueber Dampfdichtebestimmung *V. Meyer* 2068. *W. Knecht* 2073.
- Davyum *S. Kern* 1738.
- Desinficirungsmittel (Pat.) *C. T. Kingzett und M. Zingler* 1757.
- Destillation durch eingeleiteten Wasserdampf *A. Naumann* 1421.
- Dextrin. Gährung desselben *Abb. Fitz* 276. Bereitung von Dextrin-Maltose (Pat.) *W. G. Valentin* 1909.
- Dextrose. Quantitative Bestimmung neben Levulose *C. Neubauer* 827.
- Diverbindungen s. a. d. einf. Verb.
- Dialdan s. u. Aldol.
- Diamantfarbe *C. Reischauer* 1842.
- Diaterpenylsäure Salze *O. Krufft* 1659.
- Dinta (Pat.) *H. M. Wilkinson* 1170.
- Copirdinta (Pat.) *C. Pieper* 1907.
- Diphensäure *R. Anschütz* 325. *Dieselbe* und *G. Schultz* 323.
- Diphenyl. Ueber Azoverbindungen desselben *H. Wald* 137.
- Dünger (Pat.) *J. H. Johnson* 224. (Pat.) *G. F. Snelling* 227. Blutdünger (Pat.) *J. Steiner* 223. (Pat.) *J. Smith* 227. Minerdünger (Pat.) *P. Spence* 223. 906; aus thierischen Abfällen (Pat.) *J. Bonfield* 718. Künstlicher (Pat.) *J. H. Johnson* 724. 1920. (Pat.) *G. J. Popplein* 1751.
- Durol. Darstellung desselben vom Parabibrombenzol aus *P. Jannasch* 1354.
- Dynamik, chemische *C. R. A. Wright* 2052.
- Dynamit. Stickstoffgehalt *A. Sauer und E. Ador* 1982.
- E.**
- Ebullioscop *A. Cossa* 85.
- Eisen. Entweichen von Ammoniak und Wasserstoff beim Bruch von Stahl-Schienen und -Axen *Barre* 91. *P. Regnard* 492. Werkzeugstahl (Pat.) *J. Lynam* 222. Raffiniren von Roheisen (Pat.) *G. Velge* 228. (Pat.) *J. Haythorne* 725. (Pat.) *J. L. Bell* 907. Gewinnung v. Roheisen (Pat.) *W. R. Lake* 414; aus Kies-Röstrückständen (Pat.) *J. H. Johnson* 415. Eisen- u. Stahl-

- fabrikation (Pat.) *J. G. Willans* 726. (Pat.) *T. R. Crampton* 904. (Pat.) *S. R. Smyth* 904. (Pat.) *J. L. Raudall* 1754. (Pat.) *W. R. Lake* 1906. (Pat.) *Jones* und *Jones* 2245. Ueber das natürliche Eisen von St. Catharina *A. Damour* 790. *Daubrée* 781. Rostbildung von nickelhaltigem Eisen *Boussingault* 781. Begleiter des Eisens in Eisenerzen *A. Terreit* 781. 896. Stahlgewinnung (Pat.) *S. Barker* 891. (Pat.) *J. Bromilow* 1169. (Pat.) *W. Shaw* und *W. Hutchinson* 1170. (Pat.) *A. Browne* 1757. (Pat.) *J. Baur*, *C. Verdie* 1758. 2245. (Pat.) *J. H. Johnson* 1759. (Pat.) *J. Ledger* 2246. Chromroheisen *E. Riley* 910. Bestimmung von Mangan in Spiegeleisen, von Mangan und Eisen in Eisenerzen *derselbe* 911. Bekleidung von Eisen mit Oxyduloxyd *F. S. Barj* 912. (Pat.) *derselbe* 1751. Trennung des Eisens von Mangan, Kobalt, Nickel und Zink *A. Classen* 1316. Trennung und Bestimmung von Eisen und Mangan mit Ammonium-Benzoat oder -Succinat *A. Fanaro* 1388. Entfernung des Phosphors aus Eisen (Pat.) *J. B. Kunckel* 1752. Verwerthung des bei der Leuchtgasreinigung benutzten Eisenoxys (Pat.) *F. W. B. Mohr* 1910. (Pat.) *J. H. Johnson* 1977. (Pat.) *F. Wirth* 1977. Ueberziehen von Eisen mit Platin (Pat.) *J. H. Johnson* 1974. Reduction von Eisenoxyd *C. R. A. Wright* 2052.
- Eis erzugsmaschine (Pat.) *R. P. Pictet* 723. (Pat.) *C. Whitaker* 1751. (Pat.) *F. Wirth* 1912. (Pat.) *A. M. Clark* 2245.
- Eiweiss s. u. Albumin.
- Elasticitätsveränderung der Luft *D. Mendelejeff* 81.
- Elektrische Entladungen im Vacuum *Spottiswoode* 912.
- Elektrisches Licht. Kohlenstäbe für dasselbe *F. Carré* 494.
- Elektrolyse mit Wasserstoffentwicklung an beiden Polen *W. Beetz* 118. Elektrolyse einer wässrigen Kupfervitriollösung *S. Kowalewsky* 413.
- Element. Bereitung des Kupfer-Zink-elementes *Gladstone* und *Tribe* 909.
- Epichlorhydrin s. u. Chlorhydrin.
- Erdmannit. Analyse desselben *N. Engström* 1727.
- Erythrophyll *Ch. Bougarel* 1173.
- Erze. Amalgamiren derselben (Pat.) *C. J. Secor* 716. Reduciren derselben (Pat.) *M. Sufin* 717. (Pat.) *J. P. Gill* 891. Rüsten, Schmelzen und Calciniren derselben (Pat.) *J. Duffy* 718. Rüsten derselben (Pat.) *T. J. Bernard* 721. (Pat.) *S. J. Thomas* 1759. Bohandlung derselben (Pat.) *J. Parkinson* 1170. (Pat.) *G. Lauder* 1754.
- Espartosechlacke *Edger* u. *Proctor* 912.
- Essigsäure. Einwirkung von Chromylechlorid auf dieselbe *A. Etard* 236. Zur Kenntniss der Dichloressigsäure *C. O. Cech* und *P. Schwebel* 288. 413. Bemerkung über die Darstellung der Dichloressigsäure u. ihres Aethers *O. Wallach* 477. 2122. *Derselbe* und *J. Busch* 1526. Dichloressigsäure aus Chloral *V. Meyer* 1740. *O. Wallach* 2120. Ueber Phtalylessigsäure und Derivate *A. Michael* und *S. Gabriel* 391. 1551. 2199. Essigsäurefabrikation (Pat.) *J. Scoffern* und *R. J. Atcherley* 416. Ueber Bromnitro- und Bromamidophenylessigsäuren *P. P. Bedson* 530. 1657. Chlorbromkohlenstoff aus Trichloressigsäure *J. H. van 't Hoff* 678. Ueber Trichloressigsäureanhydrid *E. B. Buckney* und *A. L. Thomsen* 698. Ueber die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf Acetessigäther *R. Hellon* und *A. Oppenheim* 699. Die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Acetessigäther *Th. Norton* und *A. Oppenheim* 701. Einwirkung des



- Phosphorpentachlorids auf Acetessigsäther und Derivate *E. Demarçay* 732. 1177. Benzyl- und Dibenzyllessigsäure *L. Sesemann* 758. Lösung von Schwefel in Essigsäure *L. Liebermann* 866. Ueber saure Acetate *A. Vieiliers* 902. *Lescoeur* 1175. Ueber die *p*-Tolylphenyllessigsäure *H. Tarnisch* 996. Einwirkung von Kali auf Bromisopropylacetessigsäther *E. Demarçay* 1176. Ueber das Dichloracetanilid *C. O. Cech* 1265. Monochloracetanilid derselbe 1376. Ueber die Einwirkung von Rhodankalium auf Verbindungen der Monochlorossigsäure *P. Claesson* 1346. 1727. Benzoyl- und Benzhydrilessigcarbonensäure *S. Gabriel* und *A. Michael* 1553. 1559. 2200. Ueber den Einfluss der Isomerie unter den Alkoholen auf die Essigsätherbildung *N. Menshutkin* 1728. 1898. Essigsäureanhydrid und Butylchloral *R. Schiff* und *G. Tassinari* 1784. Werthbestimmung des Speiseessigs und Essigsprits *H. Vohl* 1807. *C. Jehn* 2108. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf zweiatomige, zweibasische Säuren *R. Anschütz* 1881. Reduction von Diäthylacetessigsäther *H. Schnapp* 1953. Phosphorpentachlorid und Methylacetessigsäther *A. Rücker* 1954. Ueber Diallylacetessigsäther und Derivate *C. Wolff* 1956. Ueber gebromte und gechlorte Essigsäureäthyläther *F. Kessel* 1994. Einwirkung von salpetriger Säure oder von salpetersaurem Diazobenzol auf Acetessigsäther *V. Meyer* 2075. Ueber Essigsäuredibromid *C. Hell* und *O. Mühlhäuser* 2102. Ueber Acetessigsätherbildung *Conrad* 2225. Isopropyllessigsäure und Derivate *E. Schmidt* und *Sachsleben* 2226. Bildung von Alkyllessigsäthern *Wislicenus* 2226.
- Eugenol. Darstellung von Aceteugenol *F. Tiemann* und *N. Nagai* 202. Ueber Eugenol *M. Wassermann* 236. *Cahours* 237. Ueber die Constitution des Radicals C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> im Eugenol *E. Erlenmeyer* 628.
- Euxanthon. Zur Kenntniss desselben *M. Salzmann* und *H. Wichelhaus* 1897.
- Exeremente. Die flüchtigen Bestandtheile der menschlichen *L. Brieger* 1027.
- F.**
- Färben von Geweben (Pat.) *E. T. Hughes* 226, von Seide (Pat.) *J. B. C. H. Petididier* 222. (Pat.) *A. Anderson* und *Rotherham* 1169. Färben und Drucken (Pat.) *C. A. Martius* 224. Ueber die Rolle der Schwefelmilch in der Färberei 1958.
- Fäulnisprocesso. Zur Kenntniss derselben *M. Nencki* 1032.
- Farbstoff (Pat.) *F. Versmann* 221. (Pat.) *J. Brennaud* 227. (Pat.) *A. Weigel* 904. Nachweis von Farbstoffen im Wein *G. Chancel* 494. Verarbeitung von gebrauchten Farbstoffen etc. (Pat.) *J. T. Robertson* 719. Farbstoff für Leder etc. (Pat.) *A. S. Humphreys* 892. Blauer (Pat.) *G. Molt* 894. Farbstoff von Boletus luridus *G. Cugini* 1099, der Purpurschnecke *A. und G. de Negri* 1099. Ueber einen neuen Farbstoff *A. W. Hofmann* 1378. Ueber einige neue Farbstoffe *O. N. Witt* 1509. Druckerfarben (Pat.) *W. Brookes* 1910. Farbstoffe (Pat.) *Gérard, Willm* und *Buchardat* 2247.
- Faser. Trennung von Thier- und Pflanzenfasern (Pat.) *E. Gaudchaux-Picard* 2246.
- Ferment s. a. Hefe, Gährung. Oxydation stickstoffhaltiger, organischer Körper durch Fermente *Th. Schlösing* und *A. Müntz* 492. Fermente in Pflanzen *C. Kosmann* 727. Ueber Nitrification als Fermentwirkung *A. Müller* 789. Die chemische Theorie der Fermentwirkungen *M. Traube* 1984.

- Fett. Reinigung (Pat.) *J. Hopkinson* 225. (Pat.) *W. E. Andrews* 893. (Pat.) *A. L. und A. Smith* 1751.
- Fettkörper. Reactions-Verhältnisse derselben bei durchgreifender Chlorirung *F. Krafft* 801. Einführung stickstoffhaltiger Radicale in Fettkörper *V. Meyer* 2075.
- Fettsäuren. Ueber eine neue Synthese aromatisirter Fettsäuren *M. Conrad und W. R. Hodgkinson* 254. Oxydation der Hydroxyfettsäuren *E. Erlenmeyer* 635. Halogensubstitutionsprodukte der Fettsäuren *derselbe* 636. Ueber die Oxydation derselben *derselbe* 637.
- Feuerauslöcher (Pat.) *J. E. Chapman und D. J. Tapley* 893. (Pat.) *F. C. Zapffe* 1753. (Pat.) *C. Grünberg* 2245.
- Feuerbohne. Stärkebildung in derselben *J. Böhm* 1804.
- Feuermaterial, künstliches (Pat.) *J. M. Richards* 220. (Pat.) *F. C. Danvers und J. H. Landon* 221. (Pat.) *W. Radeke* 221. (Pat.) *C. Kingsford* 223. (Pat.) *J. Deere* 225. (Pat.) *F. Geary* 227. (Pat.) *W. R. Lake* 906. (Pat.) *T. Harries u. G. Radford* 1171.
- Feuersichere Composition (Pat.) *A. M. Clark* 1757.
- Fibrin. Coagulation desselben *A. Schmidt* 234. 235.
- Fichtennadeln. Aetherisches Oel derselben *A. Atterberg* 1208.
- Fieberheilmittel (Pat.) *J. P. Ecclels* 905.
- Filter (Pat.) *H. C. Cruit* 716.
- Firniss (Pat.) *De Meyer, Ruidant u. Mulders* 1977. Mittel zur Entfernung desselben von Holz (Pat.) *H. P. Hayhoe* 906.
- Flachs. Rösten desselben (Pat.) *J. de Kinder und F. C. La Tour* 1758.
- Flammen. Theorie leuchtender *J. Philipsson* 1599.
- Flaschenverschluss (Pat.) *C. M. Jacob* (1754).
- Flavopurpurin s. u. Purpurin.
- Flechtenstoffe *O. Hesse* 1324.
- Fliegenpapier (Pat.) *J. Ralston* 719.
- Fluoranthren, ein neuer Kohlenwasserstoff im Theor *R. Fittig und F. Gebhard* 2141.
- Fluoren. Dampfdichte *W. Knecht* 2074. *Schmitz* 2144.
- Fluorenalkohol *P. Friedländer* 534.
- Fluoresceïn, Oxyfluoresceïn *A. Baeyer* 1033.
- Fluorescenz *Hagenbach, Lommel* 2232.
- Fluormagnesium *A. Cossa* 294.
- Flussspath. Flüssigkeit in demselben *J. W. Mallet* 1598.
- Formaldehyd s. u. Methyl.
- Fuchsin s. u. Rosanilin.
- Fumarsäure. Beziehungen zwischen derselben und Maleinsäure *A. Landolet und R. Fittig* 516. *R. Anschütz* 1886.
- Furfuracrylsäure *A. Baeyer* 355. 695.
- Furfuramid, Furfurin *R. Schiff* 258. 1186.
- Furfurangelikasäure, Furfurbutylen *A. Baeyer und P. Tönnies* 1364.
- Furfurol *A. Baeyer* 355. 695. 1359. Einwirkung von Harnstoff und Salzsäure auf dasselbe *H. Schiff* 773. Furfurol aus den Destillationsprodukten des Holzes *H. B. Hill* 936. Einwirkung von Phenylhydrazin auf dasselbe *E. Fischer* 1331, von Dimethylanilin auf dasselbe *O. Fischer* 1626. Furfurol und Chloralammoniak *R. Schiff und G. Tassinari* 1787.
- Furfurpropionsäure *A. Baeyer* 355. 695.
- Furonsäure und Hydrofuronsäure *A. Baeyer* 696. 1359.
- Futter für Vieh (Pat.) *J. Spratt, H. Reymes, C. J. Wylam und S. B. Batchelor* 716.

## G.

- Gärung s. a. Ferment, Hefe. Ueber Schizomycesgärungen (Glycerin, Mannit, Stärke, Dextrin) *A. Fitz* 276. Ueber Gärungen. Antwort auf einen Angriff des Herrn Traube *F. Hoppe-Seyler* 693. Gärung des krystallis. Magnesiumacetats *L. Patrouillard* 732. Verhinderung der Gärung durch antiseptische Mittel *G. Lechartier* und *F. Bellamy*, *U. Gayon* 1176. Gärung des Glycerins *A. Fitz* 2226. Verbesserung in alkohol. Gärung (Pat.) *C. Rands* 2247.
- Gallium im Destillationsrückstande v. Zink *Dalachanal* u. *Mermet* 91. Bereitung desselben *Lecoq de Boisboudran* 92. *W. W. Fisher* 2241.
- Gallussäure. Einwirk. der Schwefelsäure auf ein Gemisch von Gallus- und Benzoesäure *C. Seuberlich* 38 u. Salicylsäure *W. Klobukowski* 887.
- Galvanische Batterie (Pat.) *A. Bennet* 222. Galv. Vernickelung *O. Silvestri* 889. Galvanisiren (Pat.) *G. R. Acherson* 895. Negativplatten (Pat.) *J. Byrne* 1751. Galvanische Ströme *J. Moser* 2233.
- Gardenin *Stenhouse* und *Groves* 911.
- Gas. Analyse der pyrogenetischen Gase *Berthelot* 93, des pariser Leuchtgases ders. 734. Reinigen v. Leuchtgas (Pat.) *L. Hallsworth* und *R. Bailes* 222, 226. (Pat.) *H. W. Cook* 224. (Pat.) *J. Whitley* 225. (Pat.) *C. Woodall* und *T. Wills* 227. (Pat.) *F. C. Hills* 227. (Pat.) *W. Cleland* 415. (Pat.) *P. Munzinger* 718. (Pat.) *T. Howard* 721. (Pat.) *W. Marriott* 1756. Gas- und Gebläselampen *R. Müncke* 538. Einmischen d. Leuchtgases mit Luft (Pat.) *L. Billingshath* 715. Leuchtgasdarstellung (Pat.) *J. N. Stanley* 717. (Pat.) *R. Dean* 719. (Pat.) *H. W. C. Tweddle* 719. (Pat.) *T. B. Redwood* 722, 1912. (Pat.) *H. Aitken* 723. (Pat.) *G. Anderson* 724. (Pat.) *H. A. Bonneville* 725. (Pat.) *W. H. Spencer* 726. (Pat.) *J. P. Gill* 891. (Pat.) *S. Green* 895. (Pat.) *B. Wallis* 893. (Pat.) *A. Aitchison* und *J. Whyte* 906. (Pat.) *W. Cleland* 907. (Pat.) *Conforth* u. *Ratcliff* 1166. (Pat.) *H. Hahn* 1166. (Pat.) *W. R. Lake* 1168, 1906. (Pat.) *A. Glachet* 1750. (Pat.) *J. F. W. Niebuhr* 1759. (Pat.) *J. A. Müller* 1907. (Pat.) *De la Peyrouse* 1975. Sammeln und Reinigen von Ofengasen (Pat.) *J. H. Counelly* und *J. Mc. Lure* 719. Ueb. Gas-Absorption und Emission der Wurzeln *P. Dehérain* und *J. Vesque* 1173. Ueber die Zusammensetzung der aus einem Potascheofen entweichenden Rauchgase *F. Fischer* 1510. Waschapparat für Gase *C. Reischauer* 1543. Ueb. Gasanalyse *J. W. Thomas* 1597. *Frankland* 1599. In Braunkohle und Mineralharz eingeschlossene Gase *J. W. Thomas* 1599. Die im Seewasser gelösten Gase *J. H. Buchanan* 1605. Leuchtgasvergiftung *Poleck* u. *Biefel* 2224. Das Gas der Hundsgrotte *T. G. Young*.
- Gebirgsarten. Analyse ders. *H. Santesson* 1727.
- Gebläse s. u. Vorl. Vers.
- Geissospermin *O. Hesse* 2162.
- Gelatinkapseln f. Medicamente (Pat.) *J. H. Johnson* 220.
- General-Versammlungsbericht 2250.
- Gerben. Verwerthung ausgenützter Gerberlohe (Pat.) 223. Gerben von Häuten (Pat.) *P. J. Dussaud* und *J. Duchez* 716. (Pat.) *J. Masurier* 906. (Pat.) *A. M. Clark* 1167. (Pat.) *J. Johnson* 1751. Grüne Häute (Pat.) *W. Coupe* 1751. Einweichen von Häuten (Pat.) *J. Palmer* 1906.
- Gerbsäure. Gemässigte Oxydation derselben *A. Gautier* und *Ch. Girard* 1180.
- Geschwindigkeit der chemischen

- Reaction *J. G. Boguski* und *N. Kajander* 34.
- Getränk. (Pat.) *W. A. Winder* und *M. M. Scheaur* 716.
- Gewichte. Ueber Glasgewichte *R. Ulbricht* 129.
- Giftbestimmungen. Zerstörung der organ. Substanz bei denselb. *N. Sokoloff* 1105. Wirkung giftiger Gase *Poleck* und *Biefel* 2224.
- Glas. Ueber Hartglas *Lunge* 85. Zusammensetzung des antiken Glases und des Krystallglases *E. Peligot* 89. Härten von Glas (Pat.) *J. Siemens* 225. (Pat.) *F. B. A. R. de la Bastie* 416. Irisiren von Glas *E. Fremy* und *Clémantot* 490. Veränderung d. Glases durch die Atmosphären *V. de Luynes* 493. Glasgebläse (Pat.) *W. Beck* 715. Glasfabrikation (Pat.) *M. T. Wheeling* 894. (Pat.) *E. H. C. Monckton* 904. (Pat.) *B. Britten* 1167.
- Glastemperiröfen (Pat.) *C. Cannington* und *J. Shaw* 1167.
- Glaubersalz. Darstellung (Pat.) *G. D. Mease* 221. (Pat.) *J. Hargreaves* und *T. Robinson* 224. (Pat.) *J. C. Stevenson* 226. (Pat.) *W. Jones* und *J. Walsh* 227. (Pat.) *J. Cammack* und *A. Walker* 1759. (Pat.) *W. S. Squire* 1907. (Pat.) *J. Hargreaves* 1907.
- Glucose s. u. Glycose.
- Glutaminsäure, Glutamin in den Runkekrüben *E. Schulze* u. *A. Urich* 85, in den Kürbiskeimlingen derselbe und *J. Barbieri* 199, in den Wickenkeimlingen *E. v. Gorup-Besanez* 780.
- Glycerin. Gährung dess. *A. Fitz* 276. 2226. Einwirk. v. Kalilauge auf dass. und Phenylsenföhl *S. M. Losanitch* 690. Darstellung von Nitroglycerin (Pat.) *R. Punsheon* 1170. Gemässigte Oxydation des Glycerins *A. Gautier* und *Ch. Girard* 1180. Salicylsäureglycerinäther *C. Göttig* 1817. Ueber den Stickstoffgehalt d. Nitroglycerins im Dynamit *A. Sauer* und *E. Ador* 1982. Bemerkung üb. d. Abhandlung des Hrn. Kosmann über Glycerin *L. Liebermann* 2095.
- Glycerinaldehyd *A. Renard* 495.
- Glycerinsäure. Trockene Destillation derselben. *C. Böttinger* 266.
- Glycocolle. Ueber die Einwirkung der Wärme auf dieselben *P. J. Meyer* 1967.
- Glycol. Einwirkung von electrolyt. Sauerstoff auf dasselbe *A. Renard* 495. Structur der Glycole *Flawitzky* 2240.
- Glycolchlorhydrin. Einwirkung v. Metalloxyden auf dass. *M. Kaschirsky* 1104.
- Glycolsäure. Ueber Thioglycolsäure *P. Claesson* 1727.
- Glycose in den Rübenblättern *Corenwinder* 93. Darstellung ders. (Pat.) *S. H. Johnson* 220. (Pat.) *J. N. Lessware* 222. 904. (Pat.) *A. Manbré* 226. Leuchten des Traubenzuckers *Br. Radziszewski* 321. Zur Kenntniss des Traubenzuckers *M. Hömig* und *M. Rosenfeld* 871. Glycose- u. Levulosederivate *A. P. N. Franchimont* und *J. D. R. Scheffer* 994. *J. Habermann* 1225.
- Glycyrrhizin *J. Habermann* 870.
- Glyoxalin *G. Wyss* 1865.
- Glyoxalyharnstoff *L. Medicus* 544.
- Glyoxylsäure. Zur Kenntniss ders. *C. Böttinger* 1084. 1243. Ueb. Phenylglyoxylsäure *W. Michler* 404, ders. und *U. Hanhardt* 2081. *L. Claisen* 429. 844. 1663. *H. Hübner* und *K. Buchka* 479.
- Gold. Reinigen von Goldsand (Pat.) *B. J. Penniman* 894. Der Wassergehalt d. chlorwasserstoffsäuren Goldchlorids *J. Thomsen* 1633. Ueber Cyanverbindungen des Goldes *C. G. Lindbom* 1725. Gewinnung von Gold aus armen Erzen (Pat.) *R. Werdermann* 1906.
- Granat. Absorptionsspectrum dess. *H. W. Vogel* 373.

Grenzebens. Ein Beitrag zur Aetherbildung *J. H. van 't Hoff* 669.  
 Grisoumètres *J. Coquillon* 730.  
 Grubengase. Analyse ders. (Pat.) *A. L. Douchy* 1753.  
 Guanidine.  $\alpha$ -Triphenylguanidin *W. Weith* 358. 402. Einwirk. von Salpetersäure auf Guanidine *S. M. Losanitch* 690. Ueber Cyanguanidine *O. Landgrebe* 1587.  
 Gusseisen u. -stahl s. u. Eisen.  
 Guttapercha-Composition (Pat.) *B. Firsen* 1907.  
 Gyps s. u. Calcium.

## H.

Hämatin. Zur Kenntniss dess. *P. Caze-neuve* 727. 1178.  
 Halogene. Ueber die E. Kopp'sche Methode der Bestimmung derselben in organischen Substanzen *W. Klobukowski* 290. Aromatische Halogenkohlenwasserstoffe und Cyanmetalle, Halogencyanüre u. aromatische Verbindungen *V. Merz, W. Weith* und *K. Schelberger* 746. Abscheidung von Haloidwasserstoffelementen aus den Haloidverbindungen der Kohlenwasserstoffe  $C_n H_{2n}$  *A. Eltekoff* 2058.  
 Harn. Entwicklung von Bacterien in demselben *Pasteur* und *Joubert* 233. *Bastian* 239. *D. Müller* 776. Salicin im Harn *W. Weith* 979. Untersuch. d. Harns auf Zucker *L. Liebermann* 2097.  
 Harnsäure. Entstehung derselben im Organismus der Vögel *H. Meyer* u. *M. Jaffe* 1930.  
 Harnstoff. Bestimmung desselb. im Blut *P. Picard* 91. Darstellung dess. *E. Schmidt* 191. Bestimmung dess. *G. Turner* 298. Diphenylharnstoff aus Acetanilid *R. Nietski* 474. Acetylphenylsulfoharnstoff *P. Miquel* 492. Ueber Sulfoharnstoffe *Ph. de Clermont* 493. Spaltung des Glyoxalylharnstoffs *L. Medicus* 544. Einwirk. v. Salpetersäure auf zusammengesetzte Harnstoffe *S. M. Losanitch* 690. Eine Harnstoffreaction (Furfurol) *H. Schiff* 773. Benzyl- u. Dibenzylseleuharnstoff *P. Spica* 888. Acetylenharnstoff *H. Schiff* 890. Apparat zur Bestimmung des Harnstoffs *Dupré* 908. *M. Simpson* und *C. O' Keefe* 911. *Borodin* 1105. Einwirkung v. Harnstoff auf Chloralcyanhydrat *A. Pinner* und *Fr. Fuchs* 1069. Diphenyl- u. Ditolylharnstoff *V. Merz, W. Weith* und *May* 1234. Einwirkung d. Salpetersäure auf Carbanilid *A. Fleischer* u. *G. Nemes* 1295. Verhalten des Harnstoffs im Organismus *C. O. Cech* 1461. *H. Meyer* u. *M. Jaffe* 1930. Einwirk. v.  $\alpha$ -Dinitrochlorbenzol auf Sulfo-carbamid, Carbanilid *C. Willgerodt* 1686. Einwirk. v. Phosphorylchlorid a. Harnstoffe *W. Weith* 1743. Ueber ein neues Derivat des Sulfoharnstoffs (Sulfohydantoinensäure) *R. Maly*. Ueber Acetylenharnstoff *C. Böttinger* 1923.  
 Hartglas s. u. Glas.  
 Harze. Lösen ders. (Pat.) *W. F. Pitchford* 219. Bestandtheile des Harzes, entstanden aus Holz und Mineralöl bei trockner Destillation *A. Letny* 412. Harzfabrikation (Pat.) *A. Rock* 694. Reinigung von Harzen (Pat.) *Deis* und *Scuife* 1973.  
 Hatchettolit *L. Smith* 1177.  
 Haut s. u. Gerben.  
 Hefe s. a. Ferment, Gährung. Ueber das Verhalten der Alkoholhefe in sauerstoffgasfreien Medien 510. Hefecomposition (Pat.) *C. W. Gschwind* 895.  
 Heizmaterial. Heizen d. Gases zum Gebrauch als Motorkraft (Pat.) *W. N. Hill* 715. Langsam verbranntes (Pat.) *W. R. Lake* 905.  
 Hemipinsäure. Ueb. die Darstellung von Isomeren ders. *F. Tiemann* und *B. Mendelsohn* 393.  
 Heptylalkohol. Primärer normaler *C. F. Cross* 1601.

- Heptylsäure. Oxydation derselb. *E. Erlenmeyer* 637.
- Hexan. Einwirkung von Chromylchlorid auf dass. *A. Etard* 236. 1172. Bromirung des Hexans *V. Merz, W. Weith* und *Wahl* 1294.
- Hexyl. Ueber ein Hexylchloral *A. Pinner* 1052.
- Hexylensäure *A. Pinner* 1054.
- Himbeersaft. Untersuch. dess. *H. W. Vogel* 1431.
- Hochofenschlacke. Verwerthung (Pat.) *F. W. Dahne* 221. (Pat.) *J. J. und L. R. Bodmer* 221. (Pat.) *E. T. Hughes* 224.
- Holz. Behandlung von Holzstämmen (Pat.) *D. R. Gardner* 222. Holzsubstitut (Pat.) *H. Löwenberg* 227. Präservirung v. Holz (Pat.) *W. E. Gedye* 416. Behandlung des für Fässer, Schiffe etc. bestimmten Holzes (Pat.) *F. Dixon* 719. Nachgeahmtes Holz (Pat.) *H. Embley* und *W. Pilkington* 906. Ueber einige Produkte d. Destillation des Holzes bei niedriger Temperatur *H. B. Hill* 936.
- Homilit *S. R. Paykull* 1727.
- Homologe Reihe, deren Glieder sich durch  $(C_2H_5)_n$  unterscheiden *P. Latschinoff* 413.
- Hopfenöl *Kühnemann* 2231.
- Hühneraugen. Mittel zur Entfernung ders. (Pat.) *E. Lawrence* 220.
- Hydantoin. Sulhydantoinensäure *R. Maly* 1849. Ueber substituirte Sulhydantoin *P. J. Meyer* 1965. Ueber aromat. Hydantoin *P. Schwebel* 2045.
- Hydroverbindungen s. a. d. ursprüngl. Verbindung.
- Hydrobenzamid *Br. Radeiszewski* 70. 493.
- Hydrochinon. Trichlorhydrochinon (Trichlorphenomalsäure) *F. Krafft* 797. Neue Bildungsweise von Hydrochinon *E. Hepp* 1654. Zur Darstellung der Hydrochinone *R. Nietzki* 1934. 2003. Einw. von salpetr. Säure auf Hydrochinon ders. 2147.
- Hydroxylamin. Verhät. dess. gegen alkal. Kupferlösung *J. Donath* 766, gegen Nitrosophenol *E. Hepp* 1654. Ueber einige maassanalytische Methoden zur Bestimmung des Hydroxylamins und einige neue Doppelsalze dess. *W. Meyeringh* 1940. Metamerie d. substit. Hydroxylamine *W. Lossen* 2223.
- Hydrozimmtsäure *M. Conrad* und *W. R. Hodgkinson* 254.

## I.

- Idryl *G. Goldschmidt* 2022.
- Imasatin, Imesatin s. u. Isatin.
- Imide. Umwandlung der Nitrile in dies. *A. Pinner* u. *Fr. Klein* 1889.
- Imidoäther s. u. Imide.
- Indigo *C. Böttiger* 269. Wiedergewinnung aus Gespinsten (Pat.) *J. Auchonvolz* 722. Synthese des Indigblaus *A. Ladenburg* 1127. Behandlung von Indigo (Pat.) *G. H. Underwood* 1169.
- Indium aus einer Blende von Durham *Flight* 2054.
- Indol aus Abkömmlingen des Anilins *A. Baeyer* und *H. Caro* 692. 1262, aus Pankreas *M. Nencki* 1032. Isoindol *W. Staedel* 1832.
- Inée, Inein s. u. Strophantin.
- Insektenpulver (Pat.) *W. Morgan-Brown* 415.
- Iridium. Darstellung desselben *Debray* 236.
- Isatin. Einwirkung von Ammoniak auf dass. *E. v. Sommaruga* und *E. Reichardt* 432.
- Isocyanphenyl *C. O. Cech* und *P. Schwebel* 288.
- Isoverbindungen s. a. d. Verbindungen selbst.

## J.

- Javanin *O. Hesse* 2162.
- Jod. Ueber Chlorjod *W. Bornemann* 121. Trijodkalium *G. S. Johnson* 296. Zur Kenntniss des Jodtrichlo-

- rids *A. C. Christomanos* 435. 782. 1007. *L. Meyer* 648. Zersetzung der Chlorjode d. Wasser *P. Schützenberger* 495. Darstellung v. Jod (Pat.) *C. Heinzerling* 722. Wachsen v. Jodkrystallen *H. Freiherr Jüptner v. Jonstorff* 866. *L. Liebermann* 1039. Jod aus Sootang (Pat.) *E. P. Alexander* 906. Die Lösungswärme der Jodverbindungen *J. Thomsen* 1017. Austreibung des Jods aus seinen Verbindungen durch Kohlensäure *G. Pellagri* 1383.
- Jodsäure. Wärmeconstanten *Berthelot* 900.
- Jodwasserstoff. Bildungswärme dess. *Berthelot* 897.
- Juglon *C. Reischauer* 1542.
- K.**
- Käse. Zusammensetzung des Roqueforter *N. Sieber* 1033.
- Kalium. Ueber das Verhalten von Chlorkaliumlösungen zum Boden *J. Iwanoff* 711. Kaliumplatinchloridbestimmung *Ulex* 2231.
- Kalkfabrikation (Pat.) *U. Cummings* 1752.
- Kamillenöl. Ueber die Säure nim Römisch-Kamillenöl *R. Fittig, J. Köbig* und *A. Isenbeck* 515.
- Kautschuk, vulkanisirter (Pat.) *G. Mac Lellan* 906.
- Kesselstein. Entfernung und Verhütung (Pat.) *V. Felice* 223. (Pat.) *L. Ludolph* 226. (Pat.) *R. R. Taylor* 718. (Pat.) *J. Riley* 1755.
- Kesselsteinuntersuchung *H. Vohl* 1812.
- Ketone. Ueber aromatische *W. Stüdel* 1830. Ueber die Synthese von Oxyketonen durch Einführung von Säureradikalen in Phenole *O. Döbner* 1968.
- Ketonsäuren *V. v. Richter* 679. *C. Böttinger* 877.
- Klauensäuche. Mittel dagegen (Pat.) *J. Finney* 1166.
- Kleber. Bestimmung desselben *A. Laillier* 94.
- Knallgas. Verbrennungswärme dess. *C. v. Than* 947. 2141.
- Knochen. Trennung d. Fleisches u. Gelatins von denselben u. Darstellung von Schmalz und Talg (Pat.) *A. L. Symon* 720.
- Knochenkohle s. u. Thierkohle.
- Kobalt. Zur Kenntniss der Kobaltammoniumverbindungen *G. Vortmann* 154. 1451. Trennung des Kobalt v. Arsen *F. Wöhler* 546. 1548. Bestimmung als Oxalat, Trennung vom Eisen *A. Classen* 1315. 1824. Doppelverbindungen von Nickel und Kobalt *J. M. Thomson* 1763.
- Kochsalz. Mechan. Zubereitung (Pat.) *J. Brock* 224. (Pat.) *T. Robinson* 905.
- Kohle. Ueber Steinkohle vom nördl. Polarkreise *T. Wills* 1764.
- Kohlenoxychlorid s. u. Chlorkohlenoxyd.
- Kohlenoxyd. Ueber den Nachweiss dess. *H. W. Vogel* 792. Absorption dess. in Blausäure *C. Böttinger* 1122. Ueber die relative Verwandtschaft von O zu H und CO *A. Horstmann* 1626. *L. Meyer* 2117. Kohlenoxydvergiftung *Poleck* und *Biesel* 2224.
- Kohlenoxysulfid. Einwirk. dess. auf wässerige Ammoniaklösung *E. Schmidt* 191.
- Kohlensäure. Darstellung künstl. kohlensaurer Getränke (Pat.) *A. A. Mondolot* 414. Kohlensäureapparat (Pat.) *O. Zwietsch* 717. (Pat.) *A. Kayser* 718. Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure *S. P. Pruen* und *G. Jones* 908. Absorption derselben d. das Blut *Setschenoff* 972. Reciproke Zersetzung v. Oxalaten u. Carbonaten *W. Smith* 1275. 1603. Austreibung des Jods aus seinen Verbindungen durch Kohlensäure *G. Pellagri* 1383. Quant. Bestimmung von Carbonaten neben Sulfiten und Hyposulfiten *E.*

- Follacei** 1747. Vorkommen flüssiger Kohlensäure in Mineralien und Gesteinen *W. N. Hartley* 1762. Kohlensäurevergiftung *Poteck* u. *Biefel* 2224. Kohlensäuregehalt des Bodens *Ebermayer* 2234. *Rosenthal* 2235. Kohlensäureausscheidung bei Kindern. *Forster* 2236.
- Kohlenstoff. Chlorbromkohlenstoff a.** Trichloressigsäure *J. H. van 't Hoff* 678. Destill. v. Kohlenstofftetrachlorid mit Wasserdampf *A. Naumann* 1819. Einw. v. Tetrachlorkohlenstoff auf substituirte Phenole in alkal. Lösung *G. Hasse* 2185.
- Kohlenstoffverbindungen.** Ueber eine neue Methode der Analyse derselben *F. Frerichs* 26.
- Kohlenwasserstoffe in der Lava** *O. Silvestri* 293. Hydrogenisation d. aromatischen Kohlenwasserstoffe *F. Wreden* 712. Verwendung flüssiger Kohlenwasserstoffe zu Leucht- und Heizzwecken (Pat.) *J. Borland* 726. Aromatische Kohlenwasserstoffe und Cyanverbindungen *V. Merz, W. Weith* und *K. Scheinberger* 746. Ueber d. Entstehung der Bezolkohlenwasserstoffe bei der trocknen Destillation *O. Jacobsen* 853. Bromirung v. Kohlenwasserstoffen *G. Gustavson* 971. 1101. Einwirkung der Chloride auf Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart v. Aluminiumchlorid *A. Friedel, C. Crafts* und *E. Ador* 1180. 1854. 2173. Einwirkung von Fluorbor auf Kohlenwasserstoffe *F. Landolph* 1213. Einwirkung flüchtiger Chlormetalle auf gewisse Kohlenwasserstoffe bei hoher Temperatur *W. Smith* 1602. Behandlung v. Substanzen mit Kohlenwasserstoffen (Pat.) *W. Adamson* 1756. Destillation von Kohlenwasserstoffen aus Bitumen (Pat.) *Young, Neilson* und *Young* 2244.
- Krappfarbstoffe.** Zur Kenntniss ders. *H. Plath* 614. Krapporange *R. Rosenstiehl* 794. *E. Schunk* und *H. Römer* 792.
- Kreosol.** Acetylkreosol *F. Tiemann* und *B. Mendelsohn* 58. Darstellung des Kreosols ders. u. *N. Nagai* 206.
- Kreosot.** Zur Kenntniss der Bestandtheile des Buchenholztheerkreosots *F. Tiemann* und *B. Mendelsohn* 57.
- Kryohydrate** *Guthrie* 2222.
- Krystallmessungen isomerer Benzolsubstitutionsprod.** *Groth* 2231.
- Kürbiskeimlinge.** Vorkommen von Glutamin in denselben *E. Schulze* u. *J. Barbieri* 199.
- Kupfer.** Ausschmelzen von Kupfererzen (Pat.) *S. L. Croker* 220. Gewinnung von Kupfer aus Mutterlaugen (Pat.) *G. T. Bousfield* 414. 1167. Kupfer im Blut des Rehes *S. Cloëz* 493. Gewinnung von Kupfersulfat (Pat.) *J. H. Dennis* 721. Raffiniren von Kupfer (Pat.) *A. Browne* 724. Kupfergefässe für die Küche (Pat.) *A. O'Neill* 891. Kupfer aus Kupfersulfat durch Elektrizität *A. Thenard* 898. Einfluss von Schwefelammon auf die Wirkung verschiedener Salzlösungen auf Kupfer *F. W. Shaw* u. *T. Carnelly* 907. Elektrolytische Bestimmung v. Kupfer *Parodi* u. *Mascazzino* 1098. *L. Cresti* 1099. Beitrag zur Kenntniss der Doppelsalze des unterschwefligsauren Kupferoxyduls *Fr. Kessel* 1677. 2000. Kupferschmelzofen (Pat.) *J. W. Bonta* 1751. Verwerthung von Kupfererzabfällen (Pat.) *E. L. Mayer* 1759. Ueber die Bestimmung d. Kupferoxyduls im Kupfer *C. Rammelsberg* 1780. Gew. v. Kupfer aus s. Schwefelerzen (Pat.) *T. H. Coble* und *J. A. Dixon* 1906. Reduction v. Kupferoxydul und -oxyd *C. R. A. Wright* 2052. Härten von Kupfer (Pat.) *W. E. Everitt* 2247.



## L.

- Lava. Einschlüsse in ders. *O. Silvestri* 298.
- Lecanora atra. Bestandtheile *Paternò* und *Oghialoro* 1100.
- Leder, künstliches (Pat.) *T. E. Hardy* 219. (Pat.) *W. H. Hunstone* 221. (Pat.) *H. Löwenberg* 227. (Pat.) *J. G. Tongue* 904. Zubereitung (Pat.) *E. Tombs* 417.
- Legirung, silberweisse (Pat.) *A. M. Clark* 220. Zum Schutz gegen Oxydation etc. (Pat.) *W. R. Lake* 1166.
- Leimbereitung (Pat.) *J. H. u. C. D. Ross* 1755. Leimung des Papiers *C. Wurster* 1794.
- Lepiden. Ueb. Isolepiden *N. Zinin* 80.
- Leuchten s. u. Phosphorescenz.
- Leuchtgas s. u. Gas.
- Leucin, Tyroleucin, Leucein *P. Schützenberger* 235.
- Leucolinsäure *J. Dewar* 736.
- Leucotin, Oxyleucotin *J. Jobst u. O. Hesse* 249.
- Levulinsäure. *A. v. Grote* und *B. Tollens* 1440.
- Levulose. Quantitative Bestimmung ders. neben der Dextrose *C. Neubauer* 827. Levulosederivate *A. P. N. Franchimont* und *J. D. R. Scheffer* 994. *J. Habermann* 1225.
- Licht. Chastain's neue Theorie der chem. Wirkung d. Lichts *H. W. Vogel* 1638. Neue Lichteinheit für photometrische Messungen *A. V. Harcourt* 1764.
- Lithium. Ueb. d. Verhalten v. Chlorlithiumlösungen zum Boden *J. Ivanoff* 709.
- Lithographische Platten. Abschleifen ders. (Pat.) *W. L. Wiese* 1974.
- Lösungsmittel für Firnis (Pat.) *A. Browne* 1911.
- Lophin Br. *Radziszewski* 70. 321. 493.
- Luft. Verflüssigung ders. *Caillotet* 2244.

Luftpumpe. Neue Form für die Sprengelpumpe *C. H. Stearn* und *J. W. Swan* 1764.

Lungenschützer (Pat.) *W. A. Mc. Kentyre* 892.

## M.

- Magensaft *Ch. Richet* 729.
- Magnesium. Trennung dess. vom Kalk durch Zuckerlösung *C. Bernard* u. *I. Ehrmann* 93. Purpurin-Magnesiareaction *H. W. Vogel* 157. 373. *F. v. Lepel* 159. Magnesiumfluorid *A. Cossa* 294. Gährung des krystallisirten Magnesiumacetats *L. Patrouillard* 732. Einwirk. von Fluormagnesium auf Aluminium- und Berylliumsulfat *Cossa* und *Pecile* 1099. Krystall. Magnesia *A. Cossa* 1747.
- Maleinsäure. Beziehungen zwischen derselben u. Fumarsäure *A. Landolt* u. *R. Fittig* 516. *R. Anschütz* 1886. Cyankalium u. Chormaleinsäureäther *A. Claus* u. *Franck* 928. Einw. von rauch. Bromwasserstoffs. auf Monobromaleinsäureanhydrid *R. Anschütz* 1885.
- Malonsäure. Methylmalonsäure *G. Krestownikoff* 410.
- Malzbereitung (Pat.) *A. Sézille* 721. Analyse eines lichtbraunen Farbmälzes *C. Reischauer* 1342.
- Mangan in Pflanzenaschen *G. Campani* 82. Ueber Manganverbindungen *A. Gorgen* 238. Grünes u. rothes Mangansulfid *Ph. de Clermont* und *Guiot* 728. 897. Darstellung reiner Mangansalze *A. Pizzi* 889. Bestimmung von Mangan in Spiegeleisen u. Eisenerzen *E. Riley* 911, in Manganeisenlegirungen *S. Kern* 975, in Eisenerzen ders. 1105. Bestimmung als Oxalat, Trennung v. Eisen *A. Classen* 1315. Trennung und Bestimmung von Eisen und Mangan durch Ammoniumbenzoat oder -succinat *A. Funnaro* 1383. Neue Reaction für Mangan *J. B. Hannay* 2052.

- Mangantantalit *A. E. Nordenskjöld* 1727.
- Manna a. Alhagi Maurorum *A. Villiers* 232.
- Mannit. Rotationsvermögen desselben *A. Müntz* u. *E. Aubin* 93. 235. *G. Bouchardat* 232. Gährung dess. *A. Fitz* 276.
- Marmor, künstlicher schwarzer (Pat.) *R. Guetton* 718. Reinigen (Pat.) *D. Love* 1750. Künstlicher (Pat.) *J. H. Smith* u. *J. H. Douglass* 1752. (Pat.) *L. de Planque* 1753.
- Maschinenschmiere (Pat.) *W. E. Gedge* 228.
- Mellilotsäure s. u. Cumarsäure.
- Melzitose *A. Villiers* 232.
- Mellithsäure. Zur Kenntniss derselben *A. Claus* und *Poppe* 559.
- Mercurialin *E. Schmidt* 2226.
- Mesaconsäure. Beziehungen zwischen derselben und Citraconsäure *A. Landolt* und *R. Fittig* 516.
- Mesidin, Mono- und Tribenzmesidin *H. Hübner* und *E. v. Schack* 1711.
- Mesitylen. Ueber die Oxydation der Sulfosäure *L. B. Hall* und *J. Remsen* 1039.
- Mesol, Perchlormesol *F. Kraft* 801.
- Metalle. Gewinnung (Pat.) *D. G. Fitzgerald* 219. Metallspectren *Gony* 490. Raffiniren der Metalle (Pat.) *J. Corson* und *F. Winter* 717. Behandlung der Metalle in Heerden mit Gasen (Pat.) *J. P. Gill* 1753. Gewinnung der alkalischen Metalle (Pat.) *W. A. Smith* 1757. Scheidung edler Metalle aus ihren Legirungen (Pat.) *J. Ruch* 1758. Gewinnung der Metalle aus Silicaten (Pat.) *S. Pitt* 1975. Vorkommen von Schwermetallen in Felsarten mit Erzlagern *Sandberger* 2233.
- Metaverbindungen s. d. Verbdg. selbst.
- Methan. Bildungswärme desselben *Lissenko* 1104. Nitroprodukte von Diphenylmethan *W. Stadel* und *H. Prätorius* 1835. Ueber das Dioxydiphenylmethan derselbe und *C. Beck* 1837.
- Methazonsäure. Zur Kenntniss derselben *C. Kummich* 140.
- Methenyldiphenyldiamin *A. W. Hofmann* 1095. -toluyldiamin *A. Ladenburg* 1123. -amidophenol derselbe 1124.
- Methyl. Leuchten des Formaldehyds bei der Oxydation *Br. Radziszewski* 321. Einwirkung von Zinkmethyl auf Bromacetyl bromür *A. Butlerow* und *Winogradoff* 407. Trimethylamin *C. Vincent* 490. 491. 493. Monochlormethyloxyd *Chr. Friedel* 492. Methylketonsäure *V. v. Richter* 680. Triäthylmethylstiboniumjodid *J. A. Le Bel* 903. Bereitung des Dimethylamins *K. Mertens* 995. Methylviolett *H. Brunner* und *R. Brandenburg* 1844. Einwirkung von Jodmethyl auf Acethylaldehyd *H. Klinger* 1879, auf Schwefel derselbe 1880. Methylamin *E. Schmidt* 2226.
- Methylal und Benzylecyanid *E. Hepp* 1650.
- Mikrolit *A. E. Nordenskjöld* 1727.
- Milch. Milchbier und Milchwein (Pat.) *J. H. Johnson* 416. Trennung der Sahne von der Milch (Pat.) *D. Pettengill* 1754. Veränderung der Milch beim Kochen *Schreiner* 2234. Casein und Fettbestimmung derselben *Lehmann* 2234.
- Milchsäure, Dichlormilchsäure *E. Grimaux* und *Adam* 903. Trichlormilchsäureamid *A. Pinner* und *Fr. Fuchs* 1058. Tribrommilchsäurebromalide *O. Wallach* und *J. Reincke* 2128.
- Mineralien. Flüssigkeiten in denselben *W. N. Hurlley* 297.
- Mineralöl s. u. Petroleum.
- Mineralquelle. Birresborner *R. Fresenius* 688. *H. Vohl* 1214.
- Mistel *H. Grandeau* und *A. Bouton* 236. 731.
- Molekül. Molekularumlagerungen *H.*

- Freiherr Jüptner v. Jonstorff* 866. *L. Liebermann* 1039. Lebendige Kraft der Moleküle *D. Mendelejeff* 975. Ueber die Molekularvolumina *O. Petersson* 1725. Einige Molekulargewichtsbestimmungen *W. Knecht* 2073. Ueber eine neue Methode der Molekulargewichtsbestimmung *A. Naumann* 2099.
- Morphin. Ueber jod- und bromwasserstoffsäures *E. Schmidt* 194. Nachweis sehr geringer Mengen Morphin *G. Pellagri* 1384.
- Muconsäure. Hydromuconsäure aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure *H. Beckurts* und *R. Otto* 1503.
- Muffelofen (Pat.) *F. M. Berge* 718.
- Munjistin *E. Schunk* und *H. Römer* 790.
- Mycodermabildung *C. Reischauer* 1338.
- N.**
- Nahrungsstoffe, concentrirte (Pat.) *J. G. Tongue* 222. Ausnutzung verschiedener im Darmkanal des Menschen *Voit* 2236.
- Naphtalin, Nitro- und Bromabkömmlinge des Naphtalins *J. Guareschi* 294. Zur Kenntniss der Derivate desselben *A. Atterberg* 547. 1724. *Derselbe* und *O. Widman* 1841. Zur Kenntniss des Azonaphtalins *W. Klobukowski* 570. *W. H. Doer* 772. *P. Alexeff* 873. Darstellung von Naphtalinfarben (Pat.) *J. Wolff* und *R. Betley* 720. Ueber Dioxynaphtalin *V. Merz*, *W. Weith* und *Weber* 1233. Ueber die Einwirkung von Natriumamalgam auf  $\alpha$ -Nitronaphtalinsulfonsäure *A. Claus* u. *Graeff* 1303. Beiträge zur Kenntniss der Naphtalinreihe *Stenhouse* u. *Groves* 1597. Zur Kenntniss des Naphtalins *P. T. Cleve* 1722. Ueber Chlornaphtaline *O. Wichmann* 1724. Ueber amidartige Derivate der Naphtalinsulfonsäuren *J. A. Carleson* 1725.
- Ueber Destilliren von Naphtalin mit Wasserdampf *A. Naumann* 2014. Ueb. Derivate des Naphtochinons *T. Diehl* und *V. Merz* 2034.
- Naphtol, Trinitronaphtol *V. Merz* u. *W. Weith* u. *Ekstrand* 1232. Einwirkung des Diazobenzols auf die  $\alpha$ -Naphtolsulfosäure *A. W. Hofmann* 1378. Einwirkung von Diazobenzol auf  $\alpha$ -Naphtol *P. G. W. Typke* 1580.
- Naphtyl,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylphenylsulfon *A. Michael* und *A. Adair* 583. Ueber Isodinaphtyl *W. Smith* 1272. 1603. Isodinaphtylsulfosäure *derselbe* 1603. Dinitrosuccinnaphtyl u. Tetranitrosuccinnaphtylamid *H. Hübner* u. *L. Hanemann* 1713.
- Narcotin *Wright* 1600.
- Natrium. Ueber das Verhalten von Chlornatriumlösungen zum Boden *J. Iwanoff* 711. Uebersättigte Lösung des Natriumsulfats *D. Gerner* 901.
- Naturforscherversammlung *C. Liebermann* 2221.
- Nekrolog auf *Th. Engelbach A. Oppenheim* 917, auf *A. Oppenheim A. W. Hofmann* 2262, auf *F. Varrentrapp F. Knapp* 2291, auf *A. Husemann T. Husemann* 2297.
- Neurin *Br. Radziszewski* 322.
- Nickel. Trennung desselben vom Arsen *F. Wöhler* 546. 1548. *A. Classen* 1824. Galvanische Vornickelung *O. Sivestri* 889. Behandlung von Nickel-Erzen und -Legirungen (Pat.) *J. Mason* 894. 1909. (Pat.) *A. Parkes* 894. 1758. 1909. (Pat.) *W. R. Lake* 1760. (Pat.) *J. H. Johnson* 1911. Bestimmung des Nickels als Oxalat, Trennung vom Eisen *A. Classen* 1315. Doppelverbindungen von Nickel und Kobalt *J. M. Thomsen* 1763.
- Nicotin. Zur Kenntniss desselben *R. Laiblin* 2136.
- Nitranilsäure *R. Nietzki* 2147.
- Nitrile. Versuche zur Gewinnung aromatischer *V. Merz*, *W. Weith* u.

- K. Scheinberger* 746. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Isocyantrile *A. W. Hofmann* 1095. Umwandlung der Nitrile in Imide *A. Pinner* und *Fr. Klein* 1889.
- Nitrokörper. Ueber das Verhalten einiger gegen Schwefelwasserstoff *F. Beilstein* und *A. Kurbatow* 1992.
- Nitroverbindungen s. die Verbindungen selbst.
- Nitrosäuren. Butylnitrosäure *J. Züblin* 2084.
- Nitrosoverbindungen. Dinitroso-Orcin *J. Stenhouse* und *C. E. Groves* 274. Nitrosoacetparatoluid, Nitrosoformanilid und Nitrosooxanilid *O. Fischer* 959. Dampfdichte des Diäthylnitrosamins *W. Knecht* 978.
- Nitrosylsilber *W. Zorn* 1306.
- Noctilucin *T. L. Phipson* 732.
- Nonylsäure *C. Hell* u. *E. Medinger* 451.
- Nucin *C. Reischauer* 1542.
- Nucit aus Nussblättern *Tanret* und *Villiers* 496.
- Nuclein aus Casein *Lübawin* 2237.
- O.
- Oele, Behandlung nichtflüchtiger (Pat.) *M. Zingler* 223. Einwirkung von Chlorschwefel auf Oele *Mercier* 1171. Oelbrennende Locomotive (Pat.) *C. J. Eames* 1753. Oeldestillation (Pat.) *H. C. Rose* 1755.
- Oenotannin *A. Gautier* 1179.
- Ofen, gasbrennender, metallurgischer (Pat.) *R. S. Robertson* 895. Schmelz- und Frischofen (Pat.) *P. Charpentier* 1975. Revolvirender Schmelzofen (Pat.) *C. W. Siemens* 1977. Verbesserung im Siemens-Ofen *L. Haurmann* (Pat.) 1977.
- Opiansäure. Darstellung von Isomeren derselben *F. Tiemann* und *B. Mendelsohn* 393.
- Optische Activität. Zusammenhang derselben mit der Constitution *J. H. van 't Hoff* 1620.
- Orcin. Dinitroso- und Dinitro-Orcin *J. Stenhouse* und *C. E. Groves* 274.
- Organische Substanzen. Zersetzung mehrerer durch den Inductionsfunken *P. Truchot* 900. Zerstörung bei Giftbestimmungen *N. Sokoloff* 1105. Bestimmung derselben mit Peranganat *Soyka* 2235.
- Ornamentiren von Oberflächen (Pat.) *M. Dietrich* 717. (Pat.) *G. J. Clave* 1754.
- Ornithursäure *M. Jaffe* 1925.
- Orsat'scher Apparat *H. Seyberth* 375. *Rohrbeck* 2230.
- Orthit. Analyse desselben *N. Engström* 1727.
- Orthoreihe. Condensationsvorgänge in derselben *A. Ladenburg* 1123.
- Orthoverbindungen s. d. Verbdg. selbst.
- Oxaläthylin, Dioxaläthylin, Bromchloroxaläthylin *O. Wallach* und *F. Oppenheim* 1193.
- Oxalsäure. Reaction zwischen Oxalsäure und Calciumcarbonat *A. Emmerling* 650. Dipropoxalsäure *Woronoff* 1104. Amidophenol und Oxalsäure *A. Ladenburg* 1125. Reciproke Zersetzung von Oxalaten und Carbonaten *W. Smith* 1275. 1603. Bestimmung von Mangan, Kobalt, Nickel und Zink durch Fällung als Oxalate *A. Classen* 1315. Ditolyloxalguanidin *O. Landgrebe* 1589. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Oxalsäure *R. Anschütz* 1881. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxaläther *V. v. Richter* 2228.
- Oxamid. Einwirkung von Brom auf Diäthylloxamid *A. Michael* 1644.
- Oxyverbindungen s. die Verbindungen selbst.
- Oxysäuren. Oxydation der secundären Oxysäuren der  $\alpha$ -Reihe *N. Ley* 230.
- Ozokerit. Raffiniren (Pat.) *C. M. Fielsticker* 1759.

Ozon. Wirkung von Terpentiniöl auf dasselbe *G. Papasogli* 84. Oxydation freien Stickstoffs durch Ozon *Berthelot* 233. Darstellung und Reinigung von Ozon (Pat.) *W. R. Lake* 304.

## P.

Papierbrei (Pat.) *J. Scoffern* 220. (Pat.) *J. H. Johnson* 721. Rettung des Aetzalkalis (Pat.) *S. Brown* 718. Leimung des Papiers *C. Warster* 1794. Papierbereitung (Pat.) *W. F. Nast* 1972. Parabansäure, Ditolylparabansäure *O. Landgrebe* 1590. Paraffin. Reinigung (Pat.) *F. E. Barstow* 1750. Ueber Paraffin und Derivate *E. Lippmann* 2230. Parasiten. Vertilgung thierischer (Pat.) *F. H. Mc. Leod* 221. Paravorbindungen s. die Verbindungen selbst. Paricin *O. Hesse* 2160. Patchouli Campher *J. de Montgolfier* 234. Patente s. auch u. Correspondenzen. Lösliche Kalkphosphate *J. T. Way* 219. Künstliches Leder *T. E. Hardy* 219. Alaun-Gewinnung *J. H. Johnson* 219. Gewinnung verschiedener Metalle aus ihren Erzen *D. G. Fitzgerald* 219. Lösen von Harzen *W. F. Pitchford* 219. Künstliches Feuermaterial *J. M. Richards* 220. Gelatinkapseln für Medicamente *J. H. Johnson* 220. Darstellung chromsaurer Alkalien *J. White* 220. Ausschmelzen von Kupfererzen *S. L. Crocker* 220. Composition zur Entfernung von Hühneraugen *Elise Lawrence* 220. Künstliche Thierkohle *C. Elcock* 220. Darstellung von Glucose *C. H. Johnson* 220. Silberweisse Legirung *A. M. Clark* 220. Papierbrei *J. Scoffern* und *G. Tidcombe jun.* 220. Waage für analytische Bestimmungen *P. Jensen* 220.

Gewinnung von Quecksilber aus seinen Erzen *W. E. Newton* 220. Künstliches Feuermaterial *F. C. Danvers* und *J. H. Laudon* 221. Mittel zur Vertilgung von thierischen Parasiten *F. H. Mc. Leod* 221. Darstellung von Chlor *H. Deacon* 221. Darstellung von Glaubersalz *G. D. Mease* 221. Seife *S. S. Lewis* u. *A. Copie* 221. Künstliches Feuermaterial *W. Hadeke* 221. Darstellung von Alizarin *T. Holliday* 221. Farbstoff *F. Versmann* 221. Verwerthung von Hochofenschlacke *F. W. Dahne* 221. Verwerthung von Hochofenschlacke *J. J. Bodmer* und *L. R. Bodmer* 221. Künstliches Leder *W. H. Hunstone* und *J. Thorpe* 221. Glucose *J. N. Lesware* 222. Färben von Seide *J. B. C. H. Pettidier* 222. Behandlung von Holzstämmen *D. R. Gardner* 222. Zucker-Raffination *R. F. Smith* 222. Reinigung von Leuchtgas *S. Halsworth* und *R. Bales* 222. Galvanische Batterie *A. Bennet* 222. Concentrirte Nahrungstoffe *J. G. Tongue* 222. Werkzeugstahl *J. Lynam* 222. Behandlung von Cloakenstoffen *W. E. Newton* 222. Behandlung von Cloakenstoffen *G. G. Wihoham* 222. Biscuits *H. W. Hart* 222. Asphaltpflaster *G. Clark* 222. Schreibstifte *F. Wirth* 223. Material für künstliche Zähne *M. T. Labbe* 223. Behandlung nicht flüchtiger Oele *M. Zingler* 223. Bleichen von Eichenseide *C. D. Abel* 223. Alkalifabrikation *H. Gaskell jun.* 223. Behandlung von Cloakenstoffen *W. Morgan-Brown* 223. Entfernung von Kesselstein und Verhütung der Bildung desselben *V. Felice* 223. Verwerthung ausgenützter Gerberlohe *H. H. Murdoch* 223. Behandlung von Blut für Düngzwecke *J. Steiner* 223. Mineräldünger *P. Spence* 223. Künstliches Feuermaterial *C. Kingsford* 223. Dünger *J. H. Johnson*

224. Mechanische Zubereitung von Kochsalz *J. Brock* 224. Reinigung von Leuchtgas *H. W. Cook* 224. Verfertigung wasserdichter Zeuge *J. Young* 224. Darstellung von Glaubersalz *J. Hargreaves* und *T. Robinson* 224. Färben und Drucken von Zeugen *C. A. Martius* 224. Verwerthung von Hochofenschlacke *E. T. Hughes* 224. Darstellung von Zinnober *A. M. Clark* 224. Darstellung von Anilinschwarz *A. M. Clark* 224. Chlorfabrikation *H. Deacon* 225. Härten von Glas *J. Siemens* 225. Gewinnung von Schwefelsäureanhydrid *E. Sonstadt* 225. Reinigung von Felt *J. Hopkinson* 225. Künstliches Feuermaterial *J. Deere* 225. Nichtleitender Ueberzug für Dampfkessel u. s. w. *H. Leadbetter* 225. Reinigung von Leuchtgas *J. Whitley* 225. Gewinnung rohrschwefelsaurer Thonerde *P. und J. M. Spence* 225. Oxydiren von Anthracon *C. Heinzerling* und *Mc. Gowan* 225. Sodafabrikation *J. Maclear* 225. Darstellung von Glaubersalz *J. C. Stevenson* 226. Gewinnung von Glucose für Brauzwecke *A. Mambé jun.* 226. Behandlung von Schiessbaumwolle *D. Spill* 226. Reinigung von Leuchtgas *S. Hallsworth* und *R. Bailes* 226. Behandlung natürlicher Thonerdephosphate *M. Prentice jun.* 226. Färben von Geweben *E. T. Hughes* 226. Entfernung von Kesselstein *L. Ludolph* 226. Zeug-Appretur *R. Landsdale* 226. Gewinnung von Schwefel aus Schwefelmetallen *O. C. D. Ross* 226. Imitationsleder und Substitut für Holz *H. Löwenberg* 227. Farbstoff *J. Brennard* 227. Dünger aus thierischen Abfällen *G. F. Snelling* 227. Behandlung von Cloakenstoffen *M. F. Anderson* 227. Zubereitung von Blut für Dungzwecke *J. Smith* 227. Gewinnung von Phosphor *J. Townsend* 227. Darstellung von Glaubersalz *W. Jones* und *J. Walsh* 227. Behandlung von Schaafrulle *J. Behrens* 227. Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak *A. M. Clark* 227. Reinigung von Leuchtgas *C. Woodall* und *T. Wills* 227. Reinigung von Leuchtgas *F. C. Hills* 227. Künstliches Feuermaterial *F. Geary* 227. Chlorfabrikation *H. Deacon* 228. Behandlung von Kochsalz *R. Milburn* und *H. Jackson* 228. Maschinenschmiere *W. E. Gedge* 228. Raffiniren von Roheisen *G. Velge* 228. Schutzanstrich für Schiffsbüden *D. Nicoll* 228. Gewinnung von Cloakenstoffen *J. J. Colemann* 228. Gewinnung von Alaun *P. und F. M. Spence* 228. Darstellung von Soda *G. W. Hurst* 228. Composition für Spiegel *J. H. Johnson* 228. Wasserdichte Composition für Gewebe *J. Christy* 414. Darstellung künstlicher kohlen-saurer Getränke *A. A. Mondollot, fils* 414. Chlorfabrikation *H. Deacon* 414. Gewinnung von Kupfer aus verschiedenen Mutterlaugen *G. T. Bonsfield* 414. Verwendung von löslicher Schiessbaumwolle zur Darstellung plastischer Verzierungen *F. Greening* 414. Gewinnung von Roheisen *W. R. Lake* 414. Insecten-Vortilgungspulver *W. Morgan - Brown* 415. Wasserdichtmachen von Leder *W. E. Yates* 415. Wasserdichte Composition f. Gewebe *A. V. Newton* 415. Künstliches Pflastermaterial *W. R. Lake* 415. Reinigung von Leuchtgas *W. Cleland* 415. Chlorfabrikation *R. Hasenclever* 415. Gewinnung von Ammoniak *H. Kenyon* 415. Gewinnung des Eisens aus Röst-Rückständen *J. H. Johnson* 415. Präservirung von Holz *W. E. Gedge* 416. Härten v. Glas *F. B. A. R. de la Bastie* 416. Gewinnung von Ammoniaksalzen *F. Wirth* 416. Filter für Zuckersäfte *R. G. Elwes* 416. Reinigung von Baumwollensamenöl *H. B. Briggs*

416. Präservirung von Fleisch *G. E. Campbell* 416. Milchbier und Milchwein *J. H. Johnson* 416. Darstellung von Soda *J. Inray* 416. Essigsäurefabrikation *J. Scoffern* 416. Darstellung von Chlorkalk *W. Riddell* 417. Zubereitung von Leder *E. Tombs* 417. Künstliches Pflastermaterial *D. Nicoll* 417. Bleichen von Jute *H. S. Haas* 417. Wasserdichtmaschinen von Geweben *E. P. G. Vaughan* 417. Darstellung von Monocalciumphosphat *W. Whitbread* 417. Schwefelzink für Anstrichfarbe *Griffiths* und *Thompson* 417. Darstellung von Anilinfarben *J. Wolff* 417. Ausnützung von Rückständen der Anilinfabrikation *J. Wolff* und *W. A. Byrom* 417. Bereitung von Cement *J. Bowing* 417. Darstellung von Kalibichromat *J. A. C. F. Clouet* 418. Feuerfeste Ziegelsteine *John. R. Thomas* 715. Postmarken *P. H. van der Weyde* 715. Arznei gegen Verstopfung *George S. Coleman* 715. Apparat zum Verdampfen *as. E. Weaver* 715. Glas-Gebläse *Washington Beek* 715. Reinigung des Terpentinöls *L. J. Duroux* 715. Bearbeitung v. geschmolzenen Schlacken *A. D. Elbers* 715. Heizen des Gases zum Gebrauch als Motor-Kraft *W. N. Hill* 715. Composition für Billard - Kugeln und Prozesse zur Darstellung derselben *G. Magnus* 715. Apparat zum Einmischen des Leuchtgases mit Luft *L. Billingrath* 715. Gerben von Häuten *P. J. Dussaud* und *J. Duchez* 716. Zollmarken *L. H. G. Ehrhardt* 716. Amalgamiren von Erzen *Chas. J. Secor* 716. Seife - Umschmelzen *D. Whitaker* 716. Getränke *Wm. A. Winder* und *Melville M. Scheaur* 716. Photographischer Apparat *Jean B. David* 716. Behandlung von Silbererzen *Frank. Dibben* 716. Innere Bekleidung für Puddelöfen *M. E. P. Andouin* 716. Filter *H. C. Cruik* 716. Darstellung der wasserfreien schwefligen Säure (Apparat) *Wm. Maynard* 716. Futter für Vieh *J. Spratt, H. Reynes C. J. Wylam* und *S. B. Bachtelor* 716. Apparat zum Gas-Generiren *Ira N. Stanley* 717. Apparat zur Darstellung des Solaralkes *T. R. Thimby* 717. Kohlensäure-Apparat *Otto Zwietsch* 717. Reduciren von Erzen (Process und Apparat) *Mathew Sustin* 717. Borsäure-Baumwolle zum Präserviren *Chas. G. Am. Ende* 717. Raffiniren von Metallen (Process und Apparat) *John Corson* und *Fred. Winter* 717. Schmier-Composition *Anza J. Syon* und *E. C. Lambur* 717. Bekleidung von Samen vor dem Pflanzen *Um. R. Brandriff* 717. Ornamentiren von Oberflächen *Maurice Dietrich* 717. Raffiniren des Zuckers *J. Wilhelm* Trocknen der Knochenkohle *Peter Farley* 718. Darstellung von Kohlensäure *A. Kayser* 718. Reinigung des Leuchtgases *P. Munzinger* 718. Flüssiges Blau *Thos. S. Robinson* 718. Muffelöfen *T. M. Berge* 718. Rösten, Schmelzen und Calciniren von Erzen *J. Duffy* 718. Künstlicher schwarzer Marmor *Richard Guelton* 718. Composition zur Entfernung des Kesselsteines *Rob. R. Taylor* 718. Darstellung von Düngern aus thierischen Abfällen *J. Bonfield* 718. Rettung des kaustischen Alkalis in der Fabrikation des Ganzzeuges (paper-pulp) *Sam. Brown* 718. Darstellung des Leuchtgases *R. Dean* 719. Reinigung des Trinkwassers *Melchior Nolden* 719. Fliegen-Papier *J. Ralston* 719. Darstellung des Leuchtgases *H. W. C. Tweddle* 719. Sammeln und Reinigung von Ofengasen *Jos. H. Cunnelly* und *John Mc. Lure* 719. Anstrich für Dächer *Chas. L. Towler* 719. Verdampfen

von Zuckorlösungen *H. Ramey* 719. Verarbeitung von gebrauchten Tinten, Farben etc. *Judah T. Robertson* 719. Destillirapparat für Brom *J. W. Urwine* 719. Behandlung des für Fässer und Schiffe etc. bestimmten Holzes *F. Dixon* 719. Zerkleinern d. Bleiweiss-Schaumes *W. H. Gregg* und *M. Frost* 719. Trennung d. Gelatine u. d. Fleisches von den Knochen und Darstellung von Schmalz und Talg *Azel Storrs Symon* 720. Darstellung von Naphthalinfarben *J. Wolff* und *R. Bettley* 720. Spreng-Composition *O. Nordenfeldt jun.* 720. Darstellung von Sulfaten *T. Griffiths* und *W. T. Thompson* 720. Bereitung von Malz *A. Sézille* 721. Behandlung von Bleierzen *D. G. Fitz-Gerald* 721. Papierbrei *J. H. Johnson* 721. Rösten von Erzen *T. J. Barnard* 721. Reinigung von Fabrik-Abzugswässern *C. J. Wollaston* 721. Gewinnung von Kupfersulfat *J. H. Dennis* 721. Neutralisiren des Tannins im Holze von Wein- und Bierfässern *F. Dixon* 721. Reinigung von Leuchtgas *T. Howard* 721. Gleichzeitige Darstellung von Kalibichromat und Jod und Brom *C. Heinzlerling* 722. Behandlung von Cloakenwässern *J. Hanson* 722. Absorption der in der Fabrikation von Schwefel- und Salzsäure entweichenden Dämpfe *H. Rayner* und *W. Crookes* 722. Leuchtgas-Fabrikation *T. B. Redwood* 722. Fabrikation von Schwefelsäure *J. H. Johnson* 722. Entfernung der Schwefelsäure aus Xeros-Weinen *A. H. Hasall* und *O. Hehner* 722. Wiedergewinnung von überschüssigem Indigo aus Gespinnsten u. s. w. *J. Auchonvitz* 722. Fabrikation von Leuchtgas *H. Aitken* und *W. Young* 723. Eiserzeugungsmaschine *R. P. Pictet* 723. Weisse Anstrichfarbe *F. W. Leger* 723. Enthaaren von Thiorhäuten *W. Clark* 723. Präservirung thierischer und vegetabili-

scher Nahrungsstoffe *K. H. Loomis* 723. Darstellung alkalischer Phosphate *G. Jones* 723. Darstellung von Salmiak *W. L. Wise* 723. Bleichen von Seide *T. J. Smith* 723. Behandlung von Seetang *H. A. Dufrené* 723. Behandlung von Cloakenwässern *T. Stevens* 724. Fabrikation von Leuchtgas *G. Anderson* 724. Raffiniren von Kupfer *A. Browne* 724. Fabrikation von Schwefelsäure *C. F. Burnard* 724. Gewinnung von Ammonsalzen *R. O. Paterson* und *F. W. Brothers* 724. Concentriren von Schwefelsäure *A. Sawée* 724. Behandlung kupferhaltiger Lösungen *H. Chadwick* und *W. Jardine* 724. Künstlicher Dünger *J. H. Johnson* 724. Schutzanstrich für Schiffsböden *J. H. Johnson* 724. Anilinfarben *F. Field* 725. Fabrikation von Leuchtgas *H. A. Bonneville* 725. Appretur für Garne und Gespinnste *H. B. Barlow* 725. Schutzanstrich für Eisendraht *S. Kenyon* 725. Raffiniren des Roheisens *J. Haythorne* 725. Beizmittel für Garne und Gespinnste *C. H. Sieber* 725. Präservirung von Nahrungsmitteln *J. H. Ermatinger* 725. Enthaaren von Thierhäuten *W. Stark* 725. Sprengmittel *C. F. W. E. Dittmar* 725. Darstellung von Chlor *D. Dow* und *J. Telfer* 725. Präservirung von Nahrungsmitteln *E. G. Brewer* 726. Behandlung von Cloakenwässern *A. M. Clark* 726. Verwendung flüssiger Kohlenwasserstoffe zu Leucht- und Heizzwecken *J. Borland* 726. Eisen- und Stahlfabrikation *J. G. Willans* 726. Fabrikation von Leuchtgas *W. H. Spencer* 726. Seife *S. S. Lewis* und *A. Copié* 726. Gewinnung von Ammonsulzen *W. Morgan-Brown* 726. Gewinnung von Phosphorsäure aus natürlichen Thonordephosphaten *Generalmajor Scott* 726. Darstellung von Nordhäuser Schwefelsäure *W. S. Squire* 726. Process für die Dar-



- stellung des Stahls *Stephen Barker* 891. Apparat zum Brennen des Petroleums *W. Jorman* 891. Apparat zum Brennen des Petroleums *Clement B. Tower* 891. Bereitung des Kupfers für die Fabrikation der der Küche gehörigen Gefässe *Andrew O'Neill* 891. Fabrikation des Leuchtgases *Joseph P. Gill* 891. Behandlung von Mineralien und Erzen *Joseph P. Gill* 891. Apparat zur Wiedergewinnung der Soda *John W. Dixon* 892. Farbstoff für Leder und ähnliche Materialien *A. S. Humphreys* 892. Apparat zum Amalgamiren *T. W. Irwin* 892. Cement *W. D. Leatham* 892. Behandlung und Wiederherstellung der Thierkohle *O. Lugo* 892. Apparat zur Wiedergewinnung des Zinns aus verzinneten Eisenblechrückständen *N. S. Keith* 892. Composition für Lungenschützer *W. A. Mc. Kentyre* 892. Apparat zum Extrahiren der zuckerhaltigen Flüssigkeiten aus Rohr *M. S. Bünger* 892. Künstlicher Stein *John Linden* und *Gustav Gieseler* 892. Composition zum Wachspoliren *Ray Blackiston* und *W. C. Blackiston* 893. Cement für Leder *Wm. Dippert* 893. Schmiercomposition *Thos. H. La Roche* 893. Apparat zur Darstellung des Leuchtgases aus Petroleum *Benj. Wallis* 893. Dachungsmaterial *C. M. Warren* 893. Betonpflaster *C. M. Warren* 893. Apparat und Process zur Behandlung des Fettes *Wm. E. Andrews* 893. Chemischer Feuerlöscher *J. E. Chapman* und *D. J. Tapley* 893. Fabrikation des Glases *Wm. Fox Wheeling* 894. Blauer Farbstoff *G. Mott* 894. Fabrikation und Behandlung des Harzes *A. Rock* 894. Speise-Composition *L. Schapp* 894. Anstrich-Composition *J. B. Slichter* 894. Anstrichfarbe *G. Barret* und *A. d'Adhemar* 894. Arznei gegen Schwein-Cholera *A. M. Dunn* 894. Reinigen und Amalgamiren der Gold und Silber enthaltenden Sande *Benj. J. Penniman* 894. Carburster *J. M. Pollard* und *W. R. Barton* 894. Composition für Bedachung *C. M. Warren* 894. Process zur Behandlung der Erze und Legirungen des Nickels *J. Mason* und *Alex. Parke* 894. Maschine zum Galvanisiren *G. R. Acherson* 895. Composition zur Fabrikation des Leuchtgases *S. Green* 895. Trockene Hefe-Composition *C. W. Gekwind* 895. Sicherheitslampe *J. C. Moors* 895. Gasbrennender metallurgischer Ofen *R. S. Robertson* 895. Arznei gegen Schwein-Cholera *Wm. Z. Woods* 895. Conserviren des Obstes *S. Bradley* 895. Carburter *A. Mc. Millen* u. *H. Minor* 895. Trichter *D. D. Paul* u. *Z. G. Ramer* 896. Eisen- u. Stahlfabrikation *T. R. Crampton* 904. Künstliches Leder *J. G. Tongue* 904. Darstellung und Reinigung von Ozon *W. R. Lake* 904. Glasfabrikation *E. H. C. Monckton* 904. Schutzanstrich für Schiffsböden *Gaine, Dixon* und *Rockliffe* 904. Farbstoffe *A. Weigel* 904. Verwerthung der beim Verzinken von Eisen sich ergebenden Zinkabfälle *E. W. T. Jones* 904. Glucose für Brauzwecke *J. N. Lessware* 904. Eisen- und Stahlfabrikation *S. R. Smyth* 904. Vorbereitende mechanische Behandlung des zu Glaubersalz zu verarbeitenden Kochsalzes *T. Robinson* 905. Ziegelfabrikation *J. L. Tebbutt* 905. Fieberheilmittel *J. P. Ecclels* 905. Ausfüttern von Puddelöfen *W.* und *J. Raine* 905. Biscuits *H. W. Hart* 905. Darstellung von Bleiweiss *W. Lang jun.* 905. Gewinnung des Zuckers aus Zuckerrohr *D. Alport* 905. Schmieröl *G. Chapman* 905. Verzinken von Eisen *A. M. Clark* 905. Langsam verbrennendes Heizmaterial *W. R. Lake* 905. Wasserdichtes Papier *W. Ralston* 905. Prä-

servirung von Fleisch *H. Thompson* 905. Reinigung von Abflusswässern *W. Durham* 905. Vulcanisirter Kautschuk *G. Mac. Lellan* 906. Mittel zur Entfernung von Firnissen von Holz *H. P. Hayhoe* 906. Künstliches Feuermaterial *W. R. Lake* 906. Phosphorsäure Alkalien *J. B. Spence* 906. Mineraldünger *J. B. Spence* 906. Gerben *J. Masurier* 906. Behandlung von Cloakenwässern *J. W. Slater* 906. Bleichen von Wolle und Seide *T. J. Smith* 906. Nachgeahmtes Holz *H. Embley* und *W. Pilkington* 906. Fabrikation von Leuchtgas *A. Aitchison* und *J. Whyte* 906. Gewinnung von Jod und Brom aus Seetang *E. P. Alexander* 906. Bierbereitung *F. N. G. Gill* 906. Behandlung von Cloakenwässern *C. Rawson* und *J. W. Slater* 907. Fabrikation von Leuchtgas *W. Cleland* 907. Präservirung von Fleisch *P. Jensen* 907. Raffiniren von Roheisen *J. L. Bell* 907. Legirungen zum Schutze von Eisen gegen Oxydation, Corrosion u. s. w. *W. R. Luke* 1166. Mittel gegen Klauenseuche *J. Finney* 1166. Leuchtgasfabrikation *Cornforth, Ratcliff* und *Ratcliff* 1166. Leuchtgas aus Petroleum *H. Hahn* 1166. Verwandlung von Lichtstrahlen in mechanische Kraft *W. Crookes* 1166. Gewinnung von Kupfer aus seinen Lösungen *G. T. Bouyfield* 1167. Seifenfabrikation *W. Green* 1167. Temperiröfen für Glas *E. Cannington* und *J. Shaw* 1167. Gerben *A. M. Clark* 1167. Glasfabrikation *B. Britten* 1167. Darstellung von Bleiweiss *E. Milner* 1167. Behandlung von Cloakenwässern *A. Le Tallier* 1167. Bronzir-Composition *L. J. Roucou* 1167. Schutzanstrich für Schiffsböden *J. Martin* 1167. Metallhaltiges Material für Ziegel u. s. w. *H. Baggeley* 1167. Zucker-Raffination *J. Duncan* und *B. E. R. Newlands* 1168. Leuchtgas-

Berichte d. D. Chem. Gesellschaft, Jahrg. X.

fabrikation *W. R. Lake* 1168. Behandlung von Weinen *J. L. W. Thudicum* 1168. Darstellung von Alizarinfarbstoffen *A. M. Clark* 1168. Sprengmittel *W. Morgan-Brown* 1168. Darstellung von Chromsalzen *J. Townsend* 1168. Bleichen von Zuckersäften *C. J. True* 1168. Färben von Seide *Anderson* und *Rotherham* 1169. Sprengmittel *H. E. Newton* 1169. Stahlfabrikation *J. Bromilow* 1169. Behandlung von Indigo *G. H. Underwood* 1169. Pyrometer *A. F. Huot* 1169. Darstellung einer Sanitätsseife *F. J. Cleaver* 1169. Raffination von Petroleum *S. E. Johnson* und *E. E. Johnson* 1169. Raffination von Zucker *Duncan, Newlands* und *Newlands* 1169. Darstellung von Nitroglycerin *R. Punsheon* 1170. Zuckerfabrikation *R. Blair* und *J. A. Turnbull* 1170. Verzinnen von Eisen und anderen Metallen *R. J. Blewitt* 1170. Raffination von Zucker *T. Rowan* 1170. Präserviren von Nahrungsmitteln *J. Inray* 1170. Apparat zum Concentriren von Schwefelsäure *M. Prentice* 1170. Verbesserte Platingefässe *M. Prentice* 1170. Cement *F. Dresser* 1170. Stahlfabrikation *W. Shaw jun.* und *W. Hutchinson* 1170. Behandlung von Erzen *J. Parkinson* 1170. Cement *J. Ducourneau* 1170. Composition zur Beförderung der Verdauung *J. L. Petingale* 1170. Tinte *H. M. Wilkinson* 1170. Reduction von Schwefelblei *W. White* 1171. Künstliches Feuermaterial *T. Harries* und *G. Redford* 1171. Reinigen des Marmors (Composition) *David Lowe* 1750. Reinigung des Paraffins (Apparat) *F. E. Barstow* 1750. Defection von zuckerhaltigen Lösungen *H. Leplay* 1750. Maschine zum Pressen des losen körnigen Zuckers zu Würfeln *T. L. Wadsworth* 1750. Brennofen *J. Winterburn* 1750. Presse für Zuckerwürfel *A.*

de la Montagne 1750. Maschine zum Mahlen von Phosphaten *H. Dusch* 1750. Carburer *C. Edgar* 1750. Darstellung des Leuchtgases *A. Glachat* 1750. Schmelzen des Schnees (Maschine) *J. Mullaly* und *J. J. Hawkns* 1750. Construction und Beschützung von Puddelöfen *J. Pedlay* 1750. Künstlicher Dünger *G. J. Popplein* 1751. Amalgamator *Wm. Mc. Court* 1751. Schmelzofen für Kupfer *J. W. Bonta* 1751. Bearbeitung von Fetten (Apparat) *A. L. Shmith* und *A. Shmith jun.* 1751. Eismaschine *C. Whitaker* 1751. Negativplatten für die galvanische Batterie *J. Byrne* 1751. Darstellung von grünen Häuten *Wm. Coupe* 1751. Beschützung eiserner Flächen gegen Rost und Zerfressung *Fred. S. Barff* 1751. Fabrikation des Bleiweisses (Apparat) *L. Brumten* 1751. Trennung der Petroleum-Produkte *J. Cole jun.* 1751. Anstrich für Dächer *T. Dona* und *Z. B. Stuart* 1751. Gerben *J. J. Johnston* 1751. Bereitung von Alizarin *R. Simpson, A. Brooke* u. *T. Boyle* 1752. Composition für Seife *Chas. D. Wooley* 1752. Stärkendes Mittel *W. Turner* 1752. Künstlicher Marmor *J. H. Shmith* und *Jas. H. Douglass* 1752. Carburer *D. Bickford* 1752. Einpacken des Schwefels *J. Fruser* 1752. Entfernung des Phosphors aus Eisen *J. B. Kunckel* 1752. Fabrikation des Kalkes und Cementes *U. Cummings* 1752. Sprengmittel *L. de Soulages* und *R. Cahne* 1752. Apparat zum Probiren und Analysiren der Grubengase *Alex. L. Douchy* 1753. Process zum Präserviren von animalischen u. vegetabilischen Materialien während des Transportirens mittelst Kühlens *Chas. J. Erereth* 1753. Behandlung von Metallen in Heerden unter Anwendung von Wasserstoff,

Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffgasen *J. P. Gill* 1753. Mittel zum Feuerauslöchen *F. C. Zapfle* 1753. Arznei gegen Schweine-Cholera *M. R. Tewell* 1753. Pfanne zum Verdampfen *John S. Blymyer* 1753. Oelbrennende Locomotive *C. J. Eames* 1753. Carburer *John A. Pierce* 1753. Apparat zum Behandeln des Petroleums *G. Allen* 1753. Künstlicher Marmor *L. de Planque* 1753. Process für Behandlung v. Tabakextrakten *S. Brackowitzer* 1754. Trennung der Sahne von d. Milch *D. Pettengill* 1754. Reinigung des Eisens u. Darstellung des Stahles *John L. Raudall* 1754. Das Mischen von mineralischen und ähnlichen Substanzen mit Bitumen enthaltendem Thon, um ein plastisches Material herzustellen *Pryor Sea* 1754. Schmiermaterial. Vacuum-Oel Co. 1754. Process zur Darstellung von schweren Kohlenwasserstoffölen aus Petroleum, ohne Brennen, durch Abdestillation der leichten Oele in vacuo mit Wasserdampf. Vacuum-Oel Co. 1754. Dachungs-Material *C. M. Warren* 1754. Das Ornamentiren von metallischen oder anderen Oberflächen *G. J. Clare* 1754. Dichtschliessen von Flaschen *C. M. Jacob* 1754. Apparat zum Waschen und Trennen von Erzen *G. Lauder* 1754. Composition zur Entfernung des Kesselsteins *J. Riley* 1755. Apparat für die Destillation des Oeles *H. C. Rose* 1755. Verdampfen von Flüssigkeiten *Jas. E. Weacer* 1755. Composition zum Oekonomisiren und Helfen beim Verbrennen der Kohlen *M. B. Eaton* 1755. Abkühlen v. Thierkohle *Chas. H. Hersay* 1755. Composition für feuerfeste Kieselsteine *J. Kiernau* 1755. Künstlicher Stein *J. Kormann* 1755. Präserviren d. Nahrstoffe *Thoma* u. *Eurich* 1755. Bereitung d. Leimos *John H. Ross* und *Chas. D. Ross* 1755. Composition zur Darstellung

- der Seife *Geo J. Lewis* und *Wm. J. Mengies* 1755. Behandlung von Substanzen mit Kohlenwasserstoffen *Wm. Adamson* 1756. Reinigung v. Cloakenwässern *C. Rawson* und *J. W. Slater* 1757. Darstellung von Glaubersalz, Salzsäure, Chlor u. s. w. *H. Hutchinson* 1756. Seife *A. Robottom* 1756. Reinigung von Leuchtgas *W. Marriott* 1756. Gewinnung von Anilinfarbstoffen *J. Wolff* und *R. Betley* 1756. Wasserdichte Composition für Leder, Leinwand u. s. w. *A. Browne* 1756. Zinkweiss *H. Knight* 1757. Gewinnung von Stahl *A. Browne* 1757. Bleiweiss *J. C. Martin* 1757. Behandlung von Zuckersäften *H. H. Murdoch* 1757. Darstellung von phosphorsauren Alkalien *W. J. Williams* 1757. Desinficierungsmittel *C. T. Kingzett* und *M. Zingler* 1757. Darstellung von Alaun *P. Spence* 1757. Gewinnung von Anilinfarbstoffen *J. Wolff* und *R. Betley* 1757. Feuersichere Composition für Holz *A. M. Clark* 1757. Gewinnung der alkalischen Metalle *W. A. Smith* 1757. Stahlfabrikation *J. Baur* 1758. Reinigung v. Rohestahl *C. Verdé* 1758. Darstellung von Zinkweiss *H. A. Bonnevill* 1758. Abscheidung von Nickel aus seinen Erzen *A. Farke* 1758. Scheidung odler Metalle aus ihren Legirungen *J. Ruch* 1758. Rösten des Flachses *J. de Kinder* u. *F. C. La-Tour* 1758. Schmiere für Wolle *J. Scharr* 1758. Amalgamirungsmaschine *C. Wright* 1759. Gasfabrikation *J. F. W. Niebuhr* 1759. Bleiweiss *N. C. Cookson* 1759. Präserv. thierischer und pflanzlicher Nahrungstoffe *F. S. Barff* 1759. Raffiniren von Azokorit *C. M. Pielsticker* 1759. Rösten und Amalgamiren von Erzen *S. J. Thomas* 1759. Gewinnung von Nickel und Kobalt aus Kupfererzabfällen *E. L. Mayer* 1759. Bierbereitung *C. H. Gill* 1759. Darstellung von Glaubersalz *J. Cammack* und *A. Walker* 1759. Sodafabrikation *E. Solvay* 1759. Stahlfabrikation *J. H. Johnson* 1759. Reinigung von Rohzucker *A. Scott* 1760. Schwefelsäurefabrikation *J. Neale* 1760. Seifenbereitung *S. S. Lewis* 1760. Gewinnung von Nickel aus seinen Erzen *W. R. Lake* 1760. Puddelöfen *W. R. Lake* 1760. Darstellung von Alizarinfarbstoffen *J. H. Johnson* 1760. Verfertigung von Glasspiegeln *J. E. Pratt* 1761. Salicyl-Aldehyd *C. Reimer* 1761. Zuckerraffination *E. P. H. Vaughan* 1761. Bierbrauen *W. Garton* 1906. Gewinnung von Kupfer aus seinen Schwefelerzen *T. H. Cobby* und *J. A. Dixon* 1906. Gewinnung von Gold und Silber aus armen Erzen *R. Werdermann* 1906. Dem Gerben vorangehende Behandlung getrockneter Häute *J. Palmer* 1906. Gasfabrikation *W. R. Lake* 1906. Präservirung v. rohem Fleisch *P. Jensen* 1906. Eindampf- u. Concentrirpfannen *J. Cammack* und *A. Walker* 1906. Wiederbelebung von gebrauchter Thierkohle *H. E. Newton* 1906. Eisen- u. Stahlraffination *W. R. Lake* 1906. Vanilin aus Nelkenöl *F. Tiemann* 1907. Concentriren v. Schwefelsäure *T. Bowen* 1907. Guttapercha-Composition *B. Fixsen* 1907. Darstellung v. Glaubersalz *W. S. Squire* 1907. Darstellung von Glaubersalz *J. Hargreaves* 1907. Gasfabrikation *J. A. Müller* 1907. Copirdinte *C. Pieper* 1907. Behandlung von Alizarin *Simpson, Brooke* und *Royle* 1907. Coca-Auszug *A. Lloyd* 1907. Reinigen von Cloakenwässern *Rawson* und *Slater* 1908. Sodafabrikation *E. Solvay* 1908. Chlorfabrikation *H. Deacon* 1908. Raffiniren von Mineralölen *C. Humfrey* 1908. Reinigen von Terpentinöl *W. Morgan-Brown* 1908. Gewinnung des Arsens aus Rückständen der Ani-

- Insfabrikation *E. A. Parnell* 1909. Bereitung von Dextrin-Maltose *W. G. Valentin* 1909. Behandlung natürlicher Phosphate *W. E. Robinson* 1909. Verbesserte Drehofen für Sodabereitung *J. Mactear* 1909. Filtrieren von Trinkwasser und Reinigen von Cloakenflüssigkeit *G. Bischof* 1909. Behandlung von Nickeloxiden *J. Mason* u. *A. Purkes* 1909. Sodafabrikation *E. Solway* 1909. Verwertung des in der Reinigung von Leuchtgas ausgenutzten Eisenoxydes *F. W. B. Mohr* 1910. Grundmaterial für Druckerfarben *W. Brookes* 1910. Darstellung von Schwefelsäureanhydrid und Nordhäuser Schwefelsäure *R. W. Wallace* 1910. Zuckerraffination *J. Schwartz* 1910. Zinkweiss *W. Whitbread* 1911. Reinigen tierischer Wolle *E. G. Brewer* 1911. Lösungsmittel für Firnis *A. Browne* 1911. Behandlung gewisser Nickeloxide *J. H. Johnson* 1911. Synthetische Darstellung von Ammoniak *J. Swindells* 1912. Gasfabrikation *T. B. Redwood* 1912. Künstliche Eisernerzeugung *F. Wirth* 1912. Künstlicher Dünger *J. H. Johnson* 1912. Sodafabrikation *G. I. J. Wells* 1912. Entfärben von Blutalbumin *Kingzett* u. *Zingler* 1912. Zuckerraffination *Duncan* u. *Newlands* 1912. Darstellung von schwefelsaurer Thonerde *Duncan* u. *Newlands* 1912. Darstellung von schwefelsaurer Thonerde *Duncan* und *Newlands* 1912. Verwertung von Theerschwefelsäure *J. Calderwood* 1912. Sprengmittel *Mackie, Faure* und *Trench* 1912. Papierbereitung *W. F. Nast* 1912. Zuckerraffination *C. H. Gill* 1913. Ofen zur Erzeugung chromsaurer Salze *J. Mactear* 1913. Gewinnung von Zink aus seinen Erzen *J. H. Johnson* 1913. Reinigen von Gummi- und Harzarten, Ozokerit, Schwefel und dergl. *Deiss* und *Scayfe* 1913. Behandlung und Verwendung von Mineralölen *J. Thellot* 1913. Gewinnung von Barytsalzen *Wallace* u. *Claus* 1913. Gewinnung von Zinksalzen *Wallace* und *Claus* 1913. Wasserdichte Composition für Gewebe *H. J. Haddam* 1914. Ueberziehen von Eisen mit Platin *J. H. Johnson* 1914. Chromphotographie *W. Morgan-Brown* 1914. Abschleifen von lithographischen Platten *W. L. Wiss* 1914. Sprengmittel *E. V. Gardner* 1915. Verbrennungsöfen f. Schwefel *A. M. Clark* 1915. Präservierung von Nahrungstoffen *W. F. Grier* 1915. Darstellung von Ammoniak *J. Swindells* und *R. Lancaster* 1915. Gewinnung des Metalles aus gewissen Silicaten *S. Pitt* 1915. Gasfabrikation *De la Peyrouse* 1915. Maschine zum Schneiden und Packen von Zucker *G. Martinsau* 1915. Anstrichfarben aus Steinkohle *J. G. Tongue* 1915. Schmelz- und Frischöfen *P. Charpentier* 1915. Sodafabrikation *W. Weldon* 1916. Reinigung zuckerarmer Syrupe *Walker* und *Patterson* 1916. Verwertung des in der Reinigung von Leuchtgas ausgenutzten Eisenoxydes *J. H. Johnson* 1917. Präservierung von Nahrungstoffen *B. Hunt* 1917. Revolvirender Schmelzofen *C. W. Siemens* 1917. Verbesserung im Siemens-Ofen *L. Baermann* 1917. Firnis *De Meyer, Ruidant* u. *Mulders* 1917. Verwertung des in der Reinigung von Leuchtgas ausgenutzten Eisenoxydes *F. Wirth* 1917. Künstliche Kohlen zum Raffinieren von Zucker u. s. w. *W. P. Tilton* 2244. Destillation von Kohlenwasserstoffen aus bituminösen Substanzen *Young, Neilson* und *Young* 2244. Bleichen von Thierfasern *F. Wirth* 2244. Eisen- und Stahlraffination *Jones* und *Jones* 2245. Concentrierte Wasserglaslösung *Claus* und *Lowndes* 2245. Feuerlösch-Composition *C. Grüneberg* 2245. Stahlfabrikation *J. Baur* 2245.

- Behandlung natürlicher Phosphate *G. E. Davis* 2245. Sprengmittel *G. Fahnejem* 2245. Eindampfen v. Syrup *J. H. Johnson* 2245. Eismaschine *A. M. Clark* 2245. Trennung von Thier- und Pflanzenfaser in gemischten Geweben *E. Gaudchaux-Picard* 2246. Darstellung von unterschwefelsaurem Natron *Powell* und *Atkins* 2246. Zuckerraffination *G. W. v. Navrocki* 2246. Entfärben und Reinigen von Zuckersüften *A. M. Clark* 2246. Bleichmittel *Graf T. de Dienheim-Brochocki* 2246. Gusstahlfabrikation *J. Ledger* 2246. Gewinnung von Aluminium *E. A. Wilde* 2246. Darstellung von Salicylsäure *E. Schering* 2246. Sprengmittel *E. Judson* 2247. Verbesserung in alkoholischer Gährung *C. Randa* 2247. Härten von Kupfer *W. E. Everitt* 2247. Farbstoffe *Gerard, Willm* und *Boucharlat* 2247. Anilinfarben *W. V. Wilson* 2247. Reinigen von Wolle *A. M. Clark* 2247. Gewinnung von Aminon aus Theer *W. E. Gedge* 2247.
- Paytamin, Paytin *O. Hesse* 2161.
- Peptone der Wurzeln *V. Griessmayer* 617.
- Pereirorinde. Zur Kenntniss derselben *O. Hesse* 2162.
- Periklas. Analyse desselben *A. Cossa* 1747.
- Perowskit v. *Kokscharow* 2238.
- Petroleum. Entstehung und Vorkommen *D. Mendelejeff* 229. Petroleumartige Substanz in Lava *O. Silvestri* 293. Ueber die Oxydation der im Roh-Petroleum enthaltenen Säure  $C_{11}H_{20}O_2$  *C. Hell* und *E. Medinger* 451. Petroleum-Brennapparat (Pat.) *W. Jormann* 891. (Pat.) *C. E. Tower* 891. Petroleumraffination (Pat.) *S. E.* und *E. E. Johnson* 1169. (Pat.) *J. Cole* 1751. (Pat.) *G. Allen* 1753. (Pat.) Vacuumöl *Co.* 1754. (Pat.) *C. Humfrey* 1908.
- Behandlung und Verwendung (Pat.) *J. Tellot* 1973.
- Pfeilgift s. u. Strophantin.
- Pflanzen. Analyse der Pflanzengewebe *E. Fremy* 90. Zur Kenntniss pflanzenchemischer Vorgänge *A. Emmerling* 650.
- Pflanzentalg *G. Dal Sie* 1381.
- Pflastermaterial, künstliches (Pat.) *W. R. Lake* 415. (Pat.) *D. Nicoll* 417.
- Phenanthren. Ueber Phenanthrenchinon *R. Anschütz* und *G. Schultze* 21. 323. Ueber Phenanthrenderivate *R. Struve* 75. *Zetter* 89. Einwirkung von Kalilauge auf Phenanthrenchinon *A. Baeyer* und *P. Friedländer* 125. 534. Halogenderivate des Phenanthrens *V. Merz*, *W. Weith* und *Zetter* 1233. Ueber Phenanthrencarbonsäure *F. R. Japp* u. *G. Schultze* 1661.
- Phenanthrol *G. Rehs* 1252.
- Phenetol s. u. Phenol.
- Phenol. Ueber Paranitroorthosulphenol *K. Stuckenberg* 55. Ueber Benzylverbindungen von Orthoparamidophenol *derselbe* 380. Ueber  $\alpha$ -Amidonitrophenol, dessen Benzoylverbindung und ein Amidodinitrophenol *derselbe* 382. Ueber  $\beta$ -Diamidophenol, Benzoyl-Verbindungen desselben und über  $\beta$ -Amidonitrophenol *derselbe* 385. Gegenseitige Löslichkeit von Phenol und Wasser *W. Alexejeff* 410. Einwirkung des Chromylchlorids auf Phenol *A. Etard* 496. Umwandlung des Metanitrophenols in Trinitroresorcin *R. Fittig* und *A. Bantlin* 524. Bildung von Phenol bei der Fäulnis der Eiweisskörper *E. Baumann* 685. Zur Kenntniss der Phenole *derselbe* 886. Ueber die Entstehung des Phenols im Thierkörper *E. Salkowski* 842. Oxypta-leine der Phenole *A. Baeyer* 1082. Amidophenol und Ameisensäure *A. Ladenburg* 1124, und Oxalsäure

- derselbe* 1125. Ueber die Einwirkung von Brom auf Triamidophenol in Gegenwart von Wasser *H. Weidel* und *M. Gruber* 1137. Ueber Azophenotol *E. Hepp* 1652. Nitrosophenol und Hydroxylamin *derselbe* 1652. Vorl. Mittheilung über neue Bildungsweisen des Phenetols *Ad. Kastrop* 1685. Ueber die Synthese von Oxyketonen durch Einführung von Säureradicalen in Phenole *O. Doebner*. Benzoylphenol *derselbe* und *W. Stackmann* 1969. Ueber die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf substituirte Phenole in alkalischer Lösung *G. Hasse* 2185. Phenolbidiazobenzol *H. Caro* und *Schraube* 2230. Phenoxyssäure *H. Hübner* und *K. Buchka* 479.
- Phenyl, Phenylacetothiamid *A. Bernthsen* 36. Carbotriphenyltriamin,  $\alpha$ -Triphenylguanidin *W. Weith* 358. 402. Ueber Bromnitro- und Bromamidophenyllessigsäuren *P. P. Bedson* 530. 1657.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylphenylsulfon *A. Michael* und *A. Adair* 583. Phenylarsentetrachlorid *A. Michaelis* 622. Phenylarsenoxychlorid *derselbe* 624. Phenylarsenbromür *derselbe* 625. Diäthylphenylarsin, Monophenylarsinsäureanhydrid *derselbe* 626. Diphenylphosphorchlorür, Diphenylphosphor-trichlorid, Diphenylphosphinsäure *derselbe* 627. Einwirkung von Kalilauge auf Phenylsenföhl und Glycerin *S. M. Losanitch* 690. Phenylphosphin, Diphenylphosphin *H. Köhler* und *A. Michaelis* 807. Isophosphinylsulfid *dieselben* 815. Phosphinyläther *dieselben* 816. Phenylglyoxylsäure *L. Claisen* 429. 844. 1663. *W. Michler* 404. *derselbe* und *U. Hankardt* 2081. *H. Hübner* und *K. Buchka* 479. Amidotolylphenyl *C. L. Jackson* 960. Ueb. die *p*-Tolylphenyllessigsäure *H. Tanisch* 996. Phenylglycol *C. Wachendorff* und *Th. Zincke* 1004. *P. Hunäus* und *Th. Zincke* 1486. Phenylthioformamid, Methenyldiphenyldiamin *A. W. Hofmann* 1095. Carbodiphenylimid, Diphenylharnstoff *V. Merz*, *W. Weith* und *May* 1234. Ueber ein isomeres Benzonyldiphenylamidin *A. Bernthsen* 1235. Ueber Derivate des Diphenylamins *G. Wyss* und *R. Gnehm* 1276. 1318. Diamido- und Tetranitrodiphenylharnstoff *A. Fleischner* und *G. Nemes* 1295. Einwirkung primärer Amine auf Diphenylnitrosamin *O. N. Witt* 1309. Reactionen des Phenylhydrazins *E. Fischer* 1331. Tolyphenylpinakon *W. Thörner* und *Th. Zincke* 1476. Phenylidiazophenylsulfon *W. Königs* 1531. Dicyantriphenylguanidine *O. Landgrebe* 1593. Methylen- und Trichloräthylendiphenylacetamid *E. Hepp* 1650. Dinitrophenylmercaptan, Dinitrophenylanilin *C. Willgerodt* 1686. Nitroprodukte von Diphenylmethan *W. Stadel* und *H. Prätorius* 1835. Ueb. Dioxydiphenylmethan *derselbe* und *C. Beck* 1837. Ueber Diphenylaminblau *H. Brunner* und *R. Brandenburg* 1844. Phenylauflhydantoin *P. J. Meyer* 1965. Phenylglycocoll *derselbe* 1967. Tetranitro- und Dichlor-dinitrophenylsulfid, Dinitro- u. Chlor-dinitrophenylmercaptan *F. Beilstein* u. *A. Kurbatow* 1993. Phenylhydantoin, Phenylhydantoinensäure *P. Schwebel* 2048. Dimethylphenylbenzylammoniumchlorid *W. Michler* und *A. Gradmann* 2078. Isonitrobutylazophenyl *J. Züblin* 2088. Phenylirte Zinnverbindungen *Aronheim* 2228.
- Phenylen. Diphenylenglycolsäure *A. Baeyer* und *P. Friedländer* 125. 534. Phenylendiamin *A. W. Hofmann* 218. *O. N. Witt* 296. Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf dasselbe *R. Biedermann* 1163. Azophenylen *A. Claus* und *Welp* 1308. Carbodiphenylen, Carbodiphenylenoxyd *M. Salzmann* und *H. Wichelhaus* 1397. Ao-

- thionorthophonylendiketon, Phenyl-  
äthylenketoncarbonsäure *S. Gabriel*  
und *A. Michael* 1580. 2207. Di-  
phenylenketon *Schmitz* 2144.
- Phlorol, Methylphlorol *F. Tiemann*  
und *B. Mendelsohn* 60.
- Phosgen s. u. Chlorkohlenoxyd.
- Phosphate s. u. Phosphorsäure.
- Phosphenyl. Verhalten von Phos-  
phenylchlorid bei höherer Tempera-  
tur *A. Broglie* 628. Diphosphenyl  
*H. Köhler* und *A. Michaelis*. Iso-  
phosphenylsulfid *dieselben* 815. Phos-  
phenyläther *dieselben* 816.
- Phosphin, Phenylphosphin *H. Köhler*  
und *A. Michaelis* 807. Dichtigkeit  
des Triäthylphosphinoxyds *A. W.*  
*Hofmann* 963.
- Phosphinsäure, Diphenylphosphin-  
säure *A. Michaelis* 627.
- Phosphor. Gewinnung (Pat.) *J. Town-  
send* 227. Verwandlung von amor-  
phem in krystallinischem *H. Freiherr*  
*Jüptner v. Jonstorff* 866. *L. Lieber-  
mann* 1039. Phosphorzinn *S. Natan-  
son* und *G. Vortmann* 1459.
- Phosphorescenz organischer Körper  
*Br. Radziszewski* 70. 321. 493, des  
Flussspaths *Hagenbach* 2232.
- Phosphorige Säure. Bereitung kry-  
stallisirter *A. Grosheintz* 1174.
- Phosphorsäure. Lösliche Kalkphos-  
phat (Pat.) *J. J. Way* 219. Be-  
handlung von Thonerdephosphaten  
(Pat.) *M. Prentice* 226. (Pat.) *G.*  
*Scott* 726. Darstellung von Calcium-  
phosphat (Pat.) *W. Whitbread* 417.  
Darstellung alkalischer Phosphate  
(Pat.) *G. Jones* 723. (Pat.) *J. B.*  
*Spence* 906. (Pat.) *W. J. Williams*  
1757. Einwirkung von Natrium-  
phosphat auf Calcium-, Barium-, Mag-  
nesium-, Zink- und Mangancarbonat  
*A. Trebault* und *A. Destrem* 1180.  
Phosphorwolframsäure *W. Gibbs* 1385.  
Phosphatmühle (Pat.) *H. Dusch* 1750.  
Phosphormolybdänsäure Salze *C.*  
*Rammelsberg* 1776. Behandlung na-  
türlicher Phosphate (Pat.) *W. E.*  
*Robinson* 1909. (Pat.) *G. E. Davis*  
2245.
- Photographischer Apparat (Pat.)  
*J. B. David* 716. Chromophoto-  
graphie (Pat.) *W. Morgan-Brown*  
1974.
- Phtaloine s. u. Phtalsäure.
- Phtalsäure aus Anthragallol. Ein-  
wirkung von Schwefelsäure auf ein  
Gemenge von Pyrogallol und Phtal-  
säureanhydrid *C. Seuberlich* 41. Oxy-  
phtalsäure aus Phlorol *F. Tiemann*  
und *B. Mendelsohn* 61. Aldehyd  
der Phtalsäure und Derivate *A.*  
*Baeyer* und *J. Hessert* 123. 1445.  
Amidophtalsäure *derselbe* und *W.*  
*Königs* 124. Ueber Oxyterephthal-  
säure *G. A. Burkhardt* 144. 1273.  
Darstellung von Phtalsäureanhydrid  
*R. Anschütz* 325. Ueber Phtalyl-  
essigsäure *A. Michael* und *S. Gabriel*  
391. 1551. 2199. Tolylphtalimid,  
Oxyphthalylparamidobenzoësäure *A.*  
*Michael* 576. Nitrophtalsäure *O.*  
*Miller* 709. Phtaloine von tertiären  
aromatischen Basen *O. Fischer* 952.  
1623. Ueber die Oxyphthalinsäure *A.*  
*Baeyer* 1079. Toluylendiamin und  
Phtalsäureanhydrid *A. Ladenburg*  
1125. Einwirkung von Phtalsäure-  
anhydrid auf aromatische Diamine  
*R. Biedermann* 1160. Isophtalsäure  
aus Trimellitinsäure *G. Krinos* 1495.  
Phtalylacetamid *S. Gabriel* und *A.*  
*Michael* 1556. Einwirkung von Na-  
triumacetat auf ein Gemisch von  
Phtalsäureanhydrid und Bernstein-  
säure *dieselben* 1559.  $\beta$ -Oxyisophtal-  
säure aus Orthoaldehydosalicylsäure,  
 $\alpha$ -Oxyisophtalsäure aus Paraaldehydo-  
salicylsäure und Orthoaldehydpara-  
oxybenzoësäure *F. Tiemann* und *K.*  
*L. Reimer* 1562. Ueber die Ein-  
wirkung von Brom auf Acetylphthal-  
imid *A. Michael* 1644. Ueb. Aether  
der Terephtalsäure *J. Berger* 1742.  
Trichlorphtalsäure *A. Atterberg* und



- O. Widman* 1841. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phtalsäure *R. Anschütz* 1883. Hydrotoluchinon u. Phtalsäureanhydrid *R. Nietski* 2011. Physikalische Eigenschaften von Homologen und Isomeren *F. D. Brown* 1604.
- Picaluminit *G. Roster* 293.
- Pikrinsäure. Nachweis derselben im Bier *D. Vitali* 83.
- Pikrotoxin, Pikrotoxid *Paterno* und *Ogliatoro* 83. 1100.
- Pilocarpin *A. Petit* 896.
- Pimelinsäure aus Furonsäure *A. Baeyer* 1358, aus Amylonbicyanid *A. Bauer* und *J. Schuler* 2031.
- Pinakon. Ueber Pinakone und Pinakoline *W. Thörner* und *Th. Zincke* 1473.
- Piperin aus Pfeffer *P. Cazeneuve* und *O. Caillot* 731.
- Piperonal. Dampfdichte desselben *W. Knecht* 1274.
- Plastisches Material (Pat.) *P. Seu* 1754.
- Platin. Trennung der Platinmetalle *Debray* 236. Platinrückstände *E. Duwillier* 723. Ueber Einwirkung von Jod und Alkohol auf Platonitrite *L. F. Nilson* 930. Ueber eine neue Platonitrosylsäure *derselbe* 934. Ueb. Chlorplatinat und Platonitrite *derselbe* 1725. Verbesserte Platingefässe (Pat.) *M. Prentice* 1170. Verhalten von Platin gegen Chlor bei 1400° *Troost* und *Hautefeuille* 1172. Platinwolfram- und -molybdänsäure *W. Gibbs* 1384. Platincyanthallium *R. J. Friswell* und *A. J. Greenaway* 1604. 1858. Ueberziehen von Eisen mit Platin (Pat.) *J. H. Johnson* 1974. Kaliumplatinchloridbestimmung *Ulex* 2231.
- Postmarken (Pat.) *P. H. van der Weyde* 715.
- Potasche. Zusammensetzung der aus einem Potascheofen entweichenden Rauchgase *F. Fischer* 1510.
- Präservirung von Nahrungsstoffen (Pat.) *G. E. Campbell* 416. (Pat.) *K. H. Loomis* 723. (Pat.) *J. H. Ermatinger* 725. (Pat.) *E. G. Brewer* 726. (Pat.) *H. Thompson* 905. (Pat.) *P. Jensen* und *S. v. Sawiczewsky* 907. (Pat.) *J. Imray* 1170. (Pat.) *C. J. Erereth* 1753. (Pat.) *A. Thoma* und *C. Eurich* 1755. (Pat.) *F. S. Barff* 1759. (Pat.) *P. Jensen* 1906. (Pat.) *W. F. Grier* 1975. (Pat.) *B. Hunt* 1977. S. a. Conserviren.
- Prodazit. Analyse desselben *A. Cossu* 1747.
- Preis ausschreiben. Bressa-Preis der königlichen Akademie in Turin 99. Preisaufgaben und Honorarausschreibungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbflusses 303. Preis ausschreibungen der Société industrielle de Rouen 498. Preisgabe der königl. preuss. Cultus- und Handelsminister 2062.
- Propionitril. Zur Kenntniss des festen Dichlorpropionitrils *H. Beckurts* und *R. Otto* 263. 2040.
- Propionsäure. Verhalten der  $\beta$ -Aminopropionsäure beim Erhitzen *W. Heintz* 261. Einfache Methode der Darstellung von Propionsäure aus Propionitril *H. Beckurts* und *R. Otto* 262. Ueberführung der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure in Monochloracrylsäure und Pyrotraubensäure *dieselben* 264. 1948. Furfurpropionsäure *A. Baeyer* 357. 695.  $\alpha$ -Dichlorpropionsäureäther *V. v. Richter* 684. *C. Böttinger* 877. Ueber Propionylpropionsäureäther *R. Hellon* und *A. Oppenheim* 699. 861. Dichlorpropionsäure aus Glycerinsäure *Werigo* und *Melikoff* 1499. *L. Henry* 1854. Vorl. Mith. über das Verhalten der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure gegen molekulares Silber *H. Beckurts* und *R. Otto* 1503. Weitere Beiträge zur Kenntniss der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure *dieselben* 2037.
- Propyl. Dampfdichte des Isopropyl-

- carbylamins *W. Knecht* 978. Isopropyltoluol *R. Meyer* 1274. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Propylaldehyd *W. Alexejeff* 1789. Derivate der Isopropyllessigsäure *E. Schmidt und Sachleben* 2226.
- Propylen. Einwirkung von Silberoxalat auf Propylenbromür *Karetnikoff* 410. Ueber das Unvermögen des Propylens, sich mit Wasser zu verbinden *E. Linnemann* 1111.
- Protocatechusäure. Ueber Alpha-homoprotocatechusäure und Abkömmlinge derselben *F. Tiemann und N. Nagai* 201. Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Protocatechusäure *W. Klobukowski* 887.
- Protokoll der Sitzung vom 15. Jan. 1; v. 29. Jan. 103; v. 12. Febr. 245; v. 26. Febr. 307; v. 12. März 421; v. 26. März 505; v. 9. April 605; v. 23. April 741; v. 14. Mai 921; v. 28. Mai 986; v. 11. Juni 1110; v. 25. Juni 1185; v. 9. Juli 1281; v. 23. Juli 1393; v. 15. Octbr. 1611; v. 29. Octbr. 1776; v. 12. Nvbr. 1919; v. 26. Nvbr. 1981; v. 10. Decbr. 2065. Gen.-Vers. v. 21. Decbr. 2250.
- Protokoll der Vorstandssitzung vom 14. Decbr. 1876 4; v. 14. Jan. 1877 4; v. 12. März 507; v. 16. März 507; v. 25. März 509; v. 13. Mai 923; v. 8. Juli 1282; v. 12. Nvbr. 1922; v. 3. Decbr. 2067.
- Pseudoverbindungen s. die Verbindungen selbst.
- Puddelöfen, innere Bekleidung (Pat.) *M. E. P. Andouin* 716. (Pat.) *W. und J. Raine* 906. (Pat.) *J. Pedlay* 1750. (Pat.) *W. R. Lake* 1760.
- Purpurin. Reaction auf Thonerde und Magnesia *H. W. Vogel* 157. 373. *F. v. Lepel* 159. Nachweis geringer Mengen Alizarin im Purpurin *E. Schunk und H. Römer* 175. Zur Kenntniss des Purpurins. Verwandlung desselben in Chinizarin *dieselben* 550. Purpurin und Pseudopurpurin *H. Plath* 614. *C. Liebermann und H. Plath* 1618. Ueber die Lichtempfindlichkeit des Purpurins *H. W. Vogel* 692. Purpurin, Pseudo- und s-Purpurin *A. Rosenstiehl* 784. 2166. Purpurincarbonensäure *dieselbe* 1178. *E. Schunk und H. Römer* 790. Flavopurpurin *dieselben* 1821.
- Purpuroxanthincarbonensäure *E. Schunk und H. Römer* 172. 790. *H. Plath* 614. *A. Rosenstiehl* 784. 2166.
- Pyren *R. Fittig, F. Gebhard und E. Hintz* 2141.
- Pyridin *J. Dewar* 736.
- Pyrogallol. Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemenge desselben mit Phtalsäureanhydrid *C. Seuberlich* 41.
- Pyrometer (Pat.) *A. F. Huet* 1169.
- Pyrotraubensäure *H. Beckurts und R. Otto* 264. Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Amidoderivaten auf dieselbe *C. Böttinger* 362, von Anilin auf dieselbe *dieselbe* 818, von Phosphorchlorid auf dieselbe *V. v. Richter* 683. Einwirkung von überschüssigem Barytwasser auf Bibrompyrotraubensäure *E. Grimaux* 903. Ueber die Zersetzung der Anilbrenztraubensäure durch Wasser *C. Böttinger* 1517.
- Pyroweinsäure. Einwirkung von Brom auf die normale *E. Reboul u. E. Bourgois* 733. 902; das Anhydrid der normalen *W. Markownikoff* 972. 1102.
- Pyroxanthin *H. B. Hill* 936.
- Pyrrol *J. Dewar* 736. Constitution desselben *R. Schiff* 1500. Ueber Derivate desselben und deren Constitution *C. A. Bell* 1861. 1961.

## Q.

- Quecksilber. Gewinnung (Pat.) *W. E. Newton* 220. Vorkommen in einem Mineralwasser *Garrigon* 1173.
- Quercimerinsäure. Ueber die Dar-

stellung von Isomeren derselben *F. Tiemann* und *B. Mendelsohn* 393.  
 Quercit. Einwirkung der Wärme auf denselben *L. Prunier* 239.

## R.

Radiometer (Pat.) *W. Crookes* 1166.  
 Rauchgase s. u. Gas.  
 Reaction s. a. u. Geschwindigkeit.  
 Reactionen der Oxyde und Säuren *Monnier* 91. Neue organische Reaction *C. T. Kingzett* u. *H. W. Hake* 298.  
 Resorcin. Ueb. eine Resorcintrisulfosäure *J. Piccard* u. *A. Humbert* 182. Umwandlung d. Metanitrophenols in Trinitroresorcin *R. Fittig* u. *A. Bantlin* 524. Ueb. die Methyläther des Resorcins *J. Habermann* 867. Die phys. Constanten des Resorcins *L. Calderon* 902. Einwirk. v. rauchender Schwefelsäure auf Resorcin *J. Annaheim* 975. Ueb. d. Einwirk. d. Oxalsäure auf dass. bei höherer Temperatur *A. Claus* u. *Andrae* 1305. Ueb. die Einwirk. der Salzsäure auf dass. *L. Barth* u. *H. Weidel* 1464. Ueb. die Einwirk. von Sulfurylchlorid auf dass. *G. Reinhard* 1524. Ueb. Resorcinaldehyd, Resorcylaldehyd u. Abkömml. *F. Tiemann* u. *L. Levy* 2210.  
 Respiration. Chemismus ders. *M. Traube* 1934. Respirationsapparat *Schreiner* 2234.  
 Reten. Sulfosäuren dess. *A. G. Ekstrand* 1725. Dampfdichte *W. Knecht* 2074.  
 Rhodanessigsäure *P. Claesson* 1346. 1727.  
 Ricinusöl. Destillation im luftverdünnten Raume *F. Kraft* 2034.  
 Rogersit *L. Smith* 1177.  
 Rosanilin. Nachweis des Fuchsins im Rothwein *A. Béchamp* 236. Cotton, *Terreil*, *Gautier* und *Girard* 491. *L. Liebermann* 866. Constitution des Rosanilins *R. Nietzki* 667. Einwirk. v. Chlorjod auf das Rosanilinchlor-

hydrat *V. Merz*, *W. Weith* u. *Ruoff* 1284.

Rosolsäure. Ueber die Bestandtheile des Corallins (Pseudorosolsäure) *K. Zulkowsky* 460. Umwandlung des Aurins in Rosanilin *R. S. Dale* und *C. Schorlemmer* 1016. 1123. 1602. Bildung der Rosolsäure aus Kresol und Phenol *K. Zulkowsky* 1201.  
 Rubin. Absorptionsspectrum dess. *H. W. Vogel* 373.  
 Rübe. Erk. d. Saftes d. rothen Rübe d. d. Spectr. *F. v. Lepel* 1875.  
 Ruffgallussäure *W. Klobukowski* 880.  
 Runkelrüben. Stickstoffhaltige Bestandtheile ders. (Glutamin u. Glutaminsäure) *E. Schulze* u. *A. Urich* 85.

## S.

Saccharose s. u. Zucker.  
 Säuren. Ueb. eine neue Bildungsweise von Säureanhydriden *R. Anschütz* 325. 1881. Einwirk. wasserentziehender Mittel a. Säureanhydride *A. Michael* u. *S. Gabriel* 391. 1551. 2199. Untersuch. organ. Säurecyanide *L. Claisen* 429. 844. 1663. Synthese von Nitrosäuren *F. Fittica* 489. Zur Kenntniss der Thiamide einbasischer organischer Säuren *A. Bernthsen* 1238. Doppelsalze zweier organ. Säuren *H. Salkowski* 1257. Ueb. complexe anorgan. Säuren *W. Gibbs* 1384. Einw. v. Säurechloriden auf Abkömml. v. Amiden *H. Hübner* 2165.  
 Safranin. Bildung und Structur *O. N. Witt* 875.  
 Salicin des Methylanilins *O. Fischer* 954.  
 Salicin im Harn *W. Weith* 979.  
 Salicylaldehyd u. Aethylsalicylaldehyd *Chr. Göttig* 8. Nitrosalicylaldehyde *G. Mazzara* 82. Umwandlung des Salicylaldehyds in Cumarin *F. Tiemann* u. *H. Herzfeld* 283. Salicylaldehyd und Toluylendiamin *A. Ladenburg* 1127. Entstehung von

- Salicylaldehyd *T. L. Phipson* 1176. Einwirk. von Ammoniak auf denselb. *H. Herzfeld* 1270. Bildung dess. b. Einwirk. v. Chloroform auf eine alkal. Lösung von Salicylsäure *F. Tiemann* u. *K. L. Reimer* 1566. Salicylaldehyd (Pat.) *K. Reimer* 1761.
- Salicylsäure. Reinigung u. Anwendung *Ed. Schaer* 88. Eine neue Entstehungsweise ders. *F. Herrmann* 646. Einwirk. v. conc. Schwefelsäure auf Gallus- und Salicylsäure *W. Klobukowski* 887. Ueb. Ortho- u. Paraaldehydsalicylsäure u. ihre Umwandlung in Phenoldicarbonsäure *F. Tiemann* u. *K. L. Reimer* 1562. Salicylsäure u. Salpetersäure *H. Hübner*, *J. Kruse*, *D. O. Plate*, *Göltzsche*, *H. Behaghel* v. *Adlerskron* u. *M. Mandt* 1697. Ueb. Dibromsalicylsäuren *H. Hübner*, *A. D. Lawrie*, *H. Hautnagel*, *E. Schmidt*, *J. W. Reveill*, *R. Rollwage* u. *H. Vollbrecht* 1704. Einwirk. v. Salicylsäurelösung auf Eisenfeile *S. Barilari* 1746. Salicylsäureglycerinäther *C. Gütig* 1817. Salicylsäure u. Derivate aus Phenol und Deriv., Phenolcarbonensäuren aus Salicylsäure *G. Hasse* 2185. Darstellung v. Salicylsäure (Pat.) *E. Schering* 2246.
- Salicylverbindungen *H. Schiff* 85.
- Salpetersäure. Ueber Nitrication als Fermentwirkung. *A. Müller* 789. Bestimmung der Salpetersäure *G. Lunge* 1073. Nitrication im Boden *Soyka* 2235. *R. Warrington* 2241.
- Salpetrige Säure. Darstellung der Alkalinitrite *A. Étard* 491. Ueber Einwirk. von Jod und Alkohol auf Platonitrite *L. F. Nilson* 930. Ueber eine neue Platonitrosylsäure ders. 934. Ueb. Platonitrite ders. 1725. Einwirkung der salpetrig. Säure auf substituirte Säureamide *O. Fischer* 959. Bestimmung der salpetrigen Säure *G. Lunge* 1073. Einwirk. der salpetr. Säure auf Acetessigäther *V. Meyer* 2076. Ueb. Ammoniumnitritbildung *Ph. Zöller* und *E. A. Grete* 2144. Einw. der salpetr. Säure auf Hydrochinon *R. Nietski* 2147.
- Salzlösungen. Ueb. d. durch Einleiten v. Wasserdampf in Salzlösungen hervorgerufene Temperatur und über die Temperatur des aus Salzlösungen entweichenden Dampfes *A. Willner* 256. Ueb. d. Temperatur d. Dämpfe u. siedenden Salzlösungen *L. Pfandler* 468. *F. C. G. Müller* 1327.
- Salzsäure. Einwirk. trockner auf Sulfate *C. Hengen* 259. Wärmetönung bei Absorpt. v. Salzsäure d. Wasser *A. Christomanos* 1645. Aetherbildung mittelst Salzsäure *E. Demole* 1790. *L. Henry* 2041.
- Samen. Bekleidung ders. vor dem Pflanzen (Pat.) *U. R. Brandriff* 717.
- Santonensäure. Chlorür, Bromür und Jodür ders. *Cannizzaro*, *Valenti* und *Carmelutto* 295.
- Sauerstoff. Verhalten dess. b. 1400° *Troost* u. *Hautefeuille* 1172. Relative Verwandtschaft dess. zu H und CO *A. Horstmann* 1626. *L. Meyer* 2117. Ueb. die Bestimmung des in Wasser gelösten freien Sauerstoffs u. d. Sauerstoffgehalt d. Brunnenwassers *J. König* u. *L. Mutschler* 2017. Verflüssigung v. Sauerstoff *R. Pictet* 2244.
- Schafwolle Behandlung (Pat.) *J. Behrens* 227.
- Schiessbaumwolle. Behndl. (Pat.) *D. Spill* 226. Verwendung von löslicher Schiessbaumwolle zur Darstell. plastischer Verzierungen (Pat.) *F. Greening* 414. Analyse comprimierter Schiessbaumwolle *P. Champion* u. *H. Pellet* 735.
- Schizomycetengährung s. u. Gährung.
- Schlacken. Bearbeitung geschmolzener (Pat.) *A. D. Elbers* 715.
- Schleimsäure. Trockne Destillation von schleimsauren Basen *C. A. Bell* 1861.
- Schmelzpunkte, Hohe *T. Carnelly*

- 298, 299. Ueber Regelmässigkeiten im Schmelzpunkt homologer Verbindungen *A. Bueyer* 1236. Apparat zur Bestimmung hochliegender Schmelzpunkte *R. Anschütz u. G. Schultz* 1800.
- Schmiercomposition (Pat.) *A. J. Syon u. E. C. Lambur* 717. (Pat.) *T. H. La Roche* 893. (Pat.) *G. Chapman* 905. (Pat.) *Vacuumöl Co.* 1754. (Pat.) *J. Scharr* 1758.
- Schneeschmelzmaschine (Pat.) *J. Mullaly u. J. J. Hawkins* 1750.
- Schreibstifte (Pat.) *F. Wirth* 223. Schutzanstrich f. Schiffsböden (Pat.) *D. Nicoll* 228. (Pat.) *J. H. Johnson* 724. (Pat.) *Gainé, Dixon u. Rockliffe* 904. (Pat.) *J. Martin* 1167, für Eisendraht (Pat.) *S. Kenyon* 725.
- Schwefel. Gewinnung aus Schwefelmetallen (Pat.) *O. C. D. Ross* 226. Vorkommen in Lava *O. Silvestri* 293. Lösung v. Schwefel in Essigsäure *L. Liebermann* 866. Verbrennungswärme d. Schwefels *Berthelot* 897. Ueb. eine neue Modification der Sauer'schen Schwefelbestimmungsmethode *H. Weidel u. M. v. Schmidt* 1131. Ausdehnung d. Schwefels *G. Pisati* 1745. Schwefelverpackung (Pat.) *E. J. Fruser* 1752. Einwirk. v. Jodmethyl auf Schwefel *H. Klinger* 1880. Ueb. d. Rolle d. Schwefelmilch in d. Färberei *M. Reimann* 1958. Schwefelofen (Pat.) *A. M. Clark* 1975. Schwefelbestimmung im Leuchtgase *Poleck* 2225.
- Schwefelkies. Rösten dess. *G. Lunge u. F. Salathe* 1824.
- Schwefelkohlenstoff. Destillation mit Wasserdampf *A. Naumann* 1427.
- Schwefelsäure. Anhydrid-Darstell. (Pat.) *E. Sonstadt* 225. (Pat.) *R. W. Wallace* 1910. Doppelsalze von Calcium- u. Alkalisulfat *A. Ditte* 234. Einwirk. trockner Salzsäure auf Sulfate *C. Hensgen* 259. Umsetzung d. Sulfate beim Zusammenschmelzen mit Schwefel *A. Violi* 293. Einwirkung von Aethylschwefelsäurechlorid auf Anilin *L. Wenghöffer* 441. Darst. v. Sulfaten (Pat.) *T. Griffiths u. W. P. Thompson* 720. Schwefelsäurefabrikation *J. H. Johnson* (Pat.) 722. *C. F. Burnard* (Pat.) 724. *A. Sauvé* (Pat.) 724. (Pat.) *J. Neale* 1760. Darstellung v. Nordhäuser (Pat.) *W. S. Squire* 726. (Pat.) *R. W. Wallace* 1910. Entfernung der Schwefelsäure aus Xoresweinen (Pat.) *A. H. Hassal u. O. Hehner* 722. Schwefelsäureconcentration (Pat.) *M. Prentice* 1170. (Pat.) *T. Bowen* 1907. Ueb. d. Denitrirung von nitroser Schwefelsäure durch schweflige Säure *G. Lunge* 1432. Darstellung v. Sulfaten (Pat.) *H. Hutchinson* 1756. Bildung v. Schwefelsäureanhydrid b. Rosten v. Schwefelkies *G. Lunge u. F. Salathe* 1824. Verwerthung von Theerschwefelsäure (Pat.) *J. Calderwood* 1972.
- Schwefelwasserstoff. Bildung der Schwefelwasser *E. Plauchud* 491. Schwefelwasserstoff in alkal. Säuerlingen *R. Fresenius* 688. Der Schwefelwasserstoffgehalt des Birresborner Mineralwassers *H. Vohl* 1214.
- Schweflige Säure. Darstellung *A. Violi* 298. Darstellung der wasserfreien (Pat.) *W. Maynard* 716. Ersetzung einer Diazogruppe durch die Sulfigruppe *H. Hübner, H. Wiesinger u. H. Vollbrecht* 1715.
- Sectang. Behandlung dess. (Pat.) *H. A. Dufrené* 723.
- Seide. Bleichen (Pat.) *T. J. Smith* 723.
- Seife (Pat.) *S. S. Lewis* 221, 726, 1760. (Pat.) *W. Green* 1167. (Pat.) *C. D. Wooley* 1752. (Pat.) *G. J. Lewis u. W. J. Mengies* 1755. (Pat.) *A. Robottom* 1756. Seifeumschmelzen (Pat.) *D. Whitaker* 716. Sanitätsseife (Pat.) *F. J. Cleaver* 1169.
- Selen. Selenharnstoffe *P. Spica* 888. Ueb. d. Atomgewicht des Selens *O. Petersson u. G. Ekman* 1725.
- Senfölessigsäure *P. Claesson* 1352.

- Sicherheitslampe (Pat.) *J. C. Moore* 895.
- Silber. Behandlung von Silbererzen (Pat.) *F. Dibben* 716. (Pat.) *R. Werdemann*. Behandlung von kupferhalt. Lösungen (Pat.) *H. Chadwick* u. *W. Jardine* 724. Ueb. einfache Volumverhältnisse organisch. Silbersalze *H. Schröder* 848. 1871. Reinigen von Silbersand (Pat.) *B. J. Penniman* 894. Ueber ein Silberultramarin *K. Heumann* 991. Ueb. Aethylidenimidsilbernitrat *C. Liebermann* u. *A. Goldschmidt* 2179.
- Silicium. Verhät. von Siliciumhexachlorid bei 800° *Troost* u. *Hautefeuille* 1172. Silicowolframsäure *W. Gibbs* 1384.
- Skatol *L. Brieger* 1027.
- Sodafabrikation (Pat.) *J. Mactear* 225. (Pat.) *G. W. Hart* 228. (Pat.) *J. Imray* 416. (Pat.) *E. Solway* 1759. 1908. 1909. (Pat.) *G. J. J. Wells* 1912. (Pat.) *W. Weldon* 1976. Wiedergewinnung (Pat.) *J. W. Dixon* Verbesserter Drehofen für Sodabereitung (Pat.) *J. Mactear* 1909. Ammoniak-Soda-Fabrikation (Vorl. Vers.) *E. J. Hallock* 1955.
- Solarsalz. Apparat zur Darstellung (Pat.) *T. R. Timby* 717.
- Sordidin *E. Paternò* 1382.
- Specificisches Gewicht. Eine neue Bestimmungsmethode für zersetzliche Körper *A. C. Christomanos* 782, für Gase *Recknagel* 2232.
- Spectralanalyse. Die Purpurin-Thonerde-Magnesiareaction *H. W. Vogel* 157. 373. Nachweis d. Magnesia mit Hilfe des Spectroskopes *F. v. Lepel* 159. Absorptionsspectrum d. Granats u. Rubins, Erkennung von Thonerde neben Eisensalzen *H. W. Vogel* 373. Metallspectren *Gouy* 490. Nachweis v. Farbstoffen im Wein *G. Chancel* 494. Nachweis von Kohlenoxyd *H. W. Vogel* 792. Universalstativ für d. Benutzung des Taschen-
- spectroskops ders. 1428. Untersuch. v. Himbeersaft ders. 1431. Spectralanalytische Notiz (Rothe Rübe) *F. v. Lepel* 1875.
- Speisecomposition (Pat.) *L. Schapp* 894.
- Spiegelcomposition (Pat.) *J. H. Johnson* 228. Fabrikation (Pat.) *J. E. Pratt* 1761.
- Sprengcomposition (Pat.) *O. Nordenfeldt* 720. (Pat.) *C. F. W. E. Dittmar* 725. (Pat.) *W. Morgan-Brown* 1168. (Pat.) *H. F. Newton* 1169. (Pat.) *L. de Soulages* u. *R. Cahne* 1752. (Pat.) *Mackie, Faure* u. *Trench* 1972. (Pat.) *E. V. Gardner* 1975. (Pat.) *G. Fahnejejm* 2245. (Pat.) *E. Judson* 2247.
- Stärke. Gährung ders. *A. Fitz* 276. Stärkebildung in verdunkelten Blattotheilen der Feuerbohne *J. Böhm* 1804. Maltose u. Dextrin aus Stärke Märker 2234.
- Stärkendes Mittel (Pat.) *W. Turner* 1752.
- Stahl s. u. Eisen.
- Statische Theorie *Krieger* 2230.
- Stein. Künstlicher (Pat.) *J. Linden* u. *G. Gieseler* 892. (Pat.) *J. Kormann* 1755.
- Steinkohle s. u. Kohle.
- Steinöl s. u. Petroleum.
- Stickstoff. Zur Frage nach der Valenz dess. *A. Ladenburg* u. *O. Struve* 43. *A. Ladenburg* 1634. Oxydation freien Stickstoffs d. Ozon *Berthelot* 233. Stickoxydul aus Hydroxylamin *J. Donath* 766. Stickstoffbestimmung *Makris* 1174. Ueber die Bereitung d. Stickstoffs *W. Gibbs* 1387. Zer-Zersetzung von Stickoxyd durch Kalipyrogallat *Russel* und *Lapraik* 1597. Directe Verbrennung des Stickstoffs (Vorles. Vers.) *H. Kämmerer* 1684. Stickstoffbestimmung im Dynamit *A. Sauer* und *E. Ador* 1982. Verflüssigung v. Stickstoff *Cailletet* 2244.
- Stilben. Darstellung *H. Klünger* 1877.

- Strophantin aus Inée *E. Hardy* u. *N. Gallois* 492.
- Strychnin. Ueber d. Polysulphhydrat dess. *A. W. Hofmann* 1087. *E. Schmidt* 1288.
- Styrol. Dichlorstyrol *R. Dyckerhoff* 119. Negativer Versuch zur Synthese des Styrols *H. Brunner* u. *R. Brandenburg* 1496.
- Styrolenalkohol *C. Wachendorff* u. *Th. Zincke* 1004. *P. Hunaeus* und *Th. Zincke* 1486.
- Sulphydantoin. Zur Kenntniss dess. *A. Claus* u. *Neuhöffer* 824.
- Sulfide. Einige Reactionen derselben *S. Meunier* 896. Alkalisulfide *C. Vincent* 898. Oxydation v. Metallsulfiden *Ph. de Clermont* u. *H. Guio* 899.
- Sulfoverbindungen s. a. d. Verbind. selbst.
- Sulfocycansäure. Einwirk. ders. in statu nascendi a. Alkohole *E. Blankenhorn* 445. Persulfocycansäure *R. W. Atkinson* 1604.
- Sulfone. Zur Kenntniss der aromatischen *A. Michael* u. *A. Adair* 583.
- Sulfonsäure. Imido- und Amidosulfonsäure 1726.
- Sulfurylchlorid. Einwirkung dess. auf Anilin *L. Wenghöffer* 441, auf Resorcin *G. Reinhard* 1524.
- Sylvestren *A. Atterberg* 1202.
- T.**
- Tabak. Behandlung v. Extrakten (Pat.) *S. Brackowizer* 1754.
- Talgkorzen, die lange der Einwirk. des Seewassers ausgesetzt waren *J. H. Gladstone* 1764.
- Tannin. Neutralisiren dess. im Holze von Wein- und Bierfässern (Pat.) *F. Dixon* 721. Aufnahme dess. durch Pflanzen- u. Thierfaser *A. Müntz* 1173.
- Tartronsäure *E. Grimaux* 903. *E. Demole* 1788.
- Taurin. Ueber das Verhalt. dess. im Organismus der Vögel *C. O. Cech* 1461. 1740.
- Teakholz, weisse Ablagerung in dems. *Thoms* 2284.
- Tectochrysin s. u. Chrysin.
- Temperaturbestimmungen. Ueber eine neue Methode ders. *E. J. Dragoumis* 1648. Flammentemperaturen *F. Rosetti* 2054.
- Teracrylsäure s. u. Acrylsäure.
- Terephthalsäure s. u. Phtalsäure.
- Terpene. Wirkung des Terpentinöls auf Ozon *G. Papasogli* 84. Ueber d. Zersetzung dess. durch starke Hitze *G. Schultz* 113. Oxydation der Terpene mit Salpetersäure *R. Fittig* u. *E. Sauer* 522. Reinigung d. Terpentinöls (Pat.) *L. J. Duroux* 715. (Pat.) *W. Morgan-Brown* 1908. Isomere Nitrosoterpene *W. A. Tilden* und *W. A. Shenstone* 908. Notiz üb. Aesterpen *V. Meyer* und *C. Petri* 990. *F. V. Spitzer* 1034. Ueber die Terpene d. schwedischen Holztheers aus *Pinus sylvestris* *A. Atterberg* 1202. Destillation v. Terpentinöl m. Wasserdampf *A. Naumann* 1819.
- Thallium. Platincyanthallium *R. J. Friswell* und *A. J. Greenaway* 1604. 1858.
- Theobromsäure *C. T. Kingzett* 2243.
- Thermometer. Vorl. Mitth. über thermometrische Fundamentalversuche *L. Löwenherz* 469. 647.
- Thierhäute. Enthaaren ders. (Pat.) *W. Clark* 723. (Pat.) *W. Stark* 725.
- Thierkohle, künstliche (Pat.) *C. Elcock* 220. Trocknen ders. (Pat.) *P. Farley* 718. Wiederbelebung (Pat.) *O. Lugo* 892. (Pat.) *C. H. Hervey* 1755. (Pat.) *H. E. Newton* 1906.
- Thioverbindungen s. a. d. einfachen Verbindungen.
- Thiorufinsäure *Th. Norten* und *A. Oppenheim* 701.
- Thonerde s. u. Aluminium.
- Thorit *A. E. Nordenskjöld* 1727.
- Thymochinon. Zur Constitution d. Oxythymochinons *A. Ladenburg* 49. *C. Liebermann* 77. 611. 2177. Dar-

- stellung von Thymochinon. Verwandlung von Nitrosothymol in d. gew. Binitrothymol und Oxythymochinon *ders.* u. *E. Benzinger* 78. Ueb. Thymochinon *H. E. Armstrong* 297. Ueb. Polythymochinon *O. Liebermann* 2177.
- Thymol. Derivate *ders.* *A. Ladenburg* u. *Th. Engelbrecht* 1218.
- Thymyl. Abkömmlinge von Dithymyltrichloräthan *E. Jäger* 298.
- Tiglinsäure *R. Fittig, J. Kübig* u. *A. Isenbeck* 513. *E. Schmidt* und *J. Berendes* 835.
- Titelübersichten der in d. neuesten Zeitschriften veröffentlichten chem. Aufsätze 96. 239. 300. 418. 496. 601. 737. 913. 979. 1105. 1181. 1277. 1388. 1606. 1765. 1913. 1978. 2060. 2248.
- Toluidin. Chloraloluidid *C. O. Cech* 712. 878. Nitrosoacetparatoluid *O. Fischer* 959. Formotoluid, Methyltoluidin *A. Ladenburg* 1128. Derivate des Orthotoluidins *ders.* 1260. Ueber Mono- und Ditoluidin *A. L. Thomsen* 1582. Metanitrobenzparatoluid u. Derivate *H. Hübner* und *E. v. Schack* 1712. Thiobenztoluidid *H. Leo* 2133.
- Toluol. Ueb. Dinitrosulfotoluolsäuren *H. Schwanert* 28. Einwirkung von Chromylchlorid auf Toluol *A. Etard* 236. Ueb. Darstellung einer Toluoldisulfosäure *R. Gnehm* u. *K. Forrer* 542. 1276. Azoverbindungen des Toluols *R. Nietzki* 662. 1155. Hydrogenisation des Toluols *F. Wreden* 713. Einwirkung von Chromylchlorid auf Nitrotoluol *A. Etard* 736. Ueber Paradiamidotoluol u. das daraus entstandene Toluchinon *R. Nietzki* 832. Zur Kenntniss der Einwirkung von Schwefelsäure auf Toluol *H. Beckurts* 943. Ueber isomere Sulfosäuren aus Paranitrotoluol *E. Hart* u. *J. Remsen* 1046. Isopropyltoluol *R. Meyer* 1274. Destillation v. Toluol mit Wasserdampf *A. Naumann* 1421. Ueberführung v. *o*-Benzyltoluolderivaten in Anthracenderivate *W. Thörner* und *Th. Zincke* 1477. Darstellung von Hydrotoluchinon u. Toluchinhydrone *R. Nietzki* 834. 1934. 2003. Hydrotoluchinon und Phthalsäureanhydrid *ders.* 2011. Ueb. Metaazotoluol *J. Barzylowsky* 2097. 2240. Einw. v. Chlorkohlenoxyd auf Toluol *E. Ador* und *F. Crafts* 2173. Zur Kenntniss d. Bild. und Const. d. Paratoluoldisulfoxyds *C. Pauly* u. *R. Otto* 2181.
- Toluyl. Ueber amidirte Azoverbindungen der Toluylreihe *R. Nietzki* 662. 1155. Anhydrotoluylamidobenzol, -toluol und -xylo *H. Hübner, A. Brückner, L. Hanemann, J. Stoddart, D. O. Plate* und *W. Fricke* 1712. Toluylsulfhydantoin *P. J. Meyer* 1965.
- Toluylendiamin und Ameisensäure *A. Ladenburg* 1123 und Phthalsäure *ders.* 1125. *R. Biedermann* 1160 u. Bittermandelöl *A. Ladenburg* 1126, u. Salicylaldehyd *ders.* 1127.
- Tolyl. Abspaltung von Salzsäure aus Orthotolylchlorid u. Tolylendichlorid *B. Raymann* 95. *F. Wreden* 806. Amidotolylphenyl *C. L. Jackson* 960. Ueb. die *p*-Tolylphenyllessigsäure *H. Tanisch* 996. Ditolylharnstoff *V. Merz, W. Weith* u. *May* 1234. Tolylphenylpinakon *W. Thörner* u. *Th. Zincke* 1473. Dicyanditolyguanidin, Ditolyloxalguanidin, Ditolylparabansäure *O. Landgrebe* 1587. Tolyglycocoll *P. Schwebel* 2047. Oxyd. von Ditolyl *T. Carnelly* 2052.
- Torpedos. Vorlesungsversuch über dies. *A. Basarow* 25.
- Traubenzucker s. u. Glycose.
- Trichter (Pat.) *D. D. Paul* u. *Z. G. Ramer* 396.
- Trigensäure *R. Schiff* 1381.
- Trimellithsäure *G. Krinos* 1491.
- Tritomit. Analyse *ders.* *N. Engström* 1727.



Triuret *W. Weith* 1743.  
 Triverbindungen s. a. d. einfache Verbindungen.  
 Tropaeoline *O. N. Witt* 1509.  
 Turnerit *E. Pisani* 730.  
 Tyroleucin s. u. Leucin.

## U.

Uebersättigte Lösungen v. Natriumsulfat *D. Gernez* 901.  
 Ueberzug, nicht leitender für Dampfkessel (Pat.) *L. Leadbatter* 225.  
 Ultramarin. Ueber Silberultramarin *K. Heumann* 991. 1888. Einwirkung der Metallsalze auf Ultramarin *J. Philipp* 1227. Einwirk. d. Haloidalkalien auf Silberultramarin *K. Heumann* 1345. Bemerkung *J. Philipp* 1523. 2031.  
 Umbelliferon *F. Tiemann* u. *L. Lewy* 2216.  
 Umlagerungen. Untersuchungen üb. dieselben *V. Meyer, J. Barbieri* und *Fr. Forster* 130.  
 Ungesättigte Verbindungen *R. Fittig* 513.  
 Untersalpetrige Säure *J. van d. Plaats* 1507. Untersalpetrigsaures Silber *W. Zorn* 1306.  
 Unterschweifligsäure. Beitrag zur Kenntniss d. Doppelsalze des unterschweifligsauren Kupferoxyduls *Fr. Kessel* 1677. 2000. Darstellung von unterschweifligsaurem Natron (Pat.) *Powell* u. *Atkins* 2246.  
 Urethane. Einwirkung von Salpetersäure auf dieselben *S. M. Losanitch* 690.  
 Usninsäure. Usnetin- u. Carbonusninsäure *O. Hess* 1324.  
 Uvitoninsäure *C. Böttinger* 362.

## V.

Valeriansäure. Amidovaleriansäure *P. Schüttensberger* 235. Methyläthyl-essigsäure *J. Lermontoff* 708.  
 Valeryl. Aethylvaleryloxyd *H. Lagermark* u. *A. Eltekoff* 706.  
 Valerylen. Ueb. d. Einwirkung der Schwefelsäure auf dass. *H. Lagermark* u. *A. Eltekoff* 640. Ueb. Valeryleno *Flawitzky* u. *P. Kriloff* 1102. 2240. *A. Eltekoff* 1904. 2057.  
 Vanadium. Ueber die Trennung der Vanadsäure von den Alkalien als Ammoniumvanadat *B. W. Gerland* 1216. Ueb. d. Analyse der Vanadsulfate und ihrer Doppelsalze mit Alkalien *ders.* 1513. Ueber die Anwendung des Vanads zur Titerstellung der Paramanganatlösung *ders.* 1516. Ueber die Sulfate des Vanadtetroxyds *ders.* 2109.  
 Vanillin aus Nelkenöl (Pat.) *F. Tiemann* 1907.  
 Vanillinsäure *F. Tiemann* und *B. Mendelsohn* 58. Alphahomovanillinsäure und Abkömmlinge derselben *ders.* u. *N. Nagai* 201.  
 Vasis. Analyse dess. *N. Engström* 1727.  
 Velevia limboza. Farbstoff *ders.* *A. u. G. de Negri* 1099.  
 Verbrennung, unvollständ. *L. Meyer* 2117.  
 Verbrennungstemperatur *Berthelot* 728.  
 Verdampfapparat (Pat.) *J. E. Weaver* 715. 1755. (Pat.) *H. Ramey* 719. (Pat.) *J. S. Blymyer* 1753. (Pat.) *J. Cammack* u. *A. Walter* 1906.  
 Verdauung *Ch. Richet* 729. Beförd. *ders.* (Pat.) *J. L. Petingale* 1170.  
 Verstopfung. Arznei dagegen (Pat.) *G. S. Coleman* 715.  
 Verwandtschaftskraft. Zur Theorie *ders.* *H. Komrath* 742.  
 Vinyl. Ueb. d. Constitution d. Radi-

- als  $C_8H_8$  im Eugenol und Anethol  
*E. Erlenmeyer* 628.
- Volumen. Ueb. monomolekulare Volumeneinheit für Gase und Dämpfe  
*E. Mulder* 869. Ueb. einfache Volumenverhältnisse vieler organischer Verbindungen *H. Schröder* 848. 1871.
- Vorlesungsversuche. Ein billiges Gasgebläse *F. Bente* 6. Ueber Torpedos *A. Basarow* 25. Ueber die Synthese d. Wassers *J. Piccard* 180. Darstellung von Harnstoff *E. Schmidt* 193. Darstellung v. Jodtrichlorid *A. C. Christomanos* 436. Gas- und Gebläselampen mit erwärmter Luft und Doppelaspirator *R. Müncke* 538. Ueb. eine Modification der Dampfdichtebestimmung *G. Goldschmidt* und *G. Ciamician* 641. Die Lichtempfindlichkeit des Purpurs *H. W. Vogel* 692. Reduction des Anthrachinons mit Natriumamalgam *C. Claus* und *Schnitz* 927. Universalstativ für Benutzung des Taschenspektroskops *H. W. Vogel* 1428. Waschapparat für Gase *C. Reischauer* 1543. Ueber eine Modification d. Hofmann'schen Dampfdichteapparates *Muir* u. *Sugira* 1598. Apparat für Gasanalysen *Frankland* 1599. Wärmetönung bei der Absorption von Salzsäure durch Wasser *A. Christomanos* 1645. Verbrennung von Stickstoff *H. Kämmerer* 1684, v. Zink und Cadmium *F. Gramp* 1684. Apparat zur Schmelzpunkbestimmung *R. Anschütz* u. *G. Schultz* 1800. Absorptionsapparat *G. Lunge* u. *F. Sallathe* 1827. Ammoniak-Soda-Fabrikation *E. J. Hallock* 1955. Verbrennung v. Wasserstoff u. Explosion v. Knallgas *M. Rosenfeld*, *H. Schiff* 2057. Ueb. Dampfdichtebestimmung *V. Meyer* 2068. *W. Knecht* 2073.
- Waage für analyt. Bestimmungen (Pat.)  
*P. Jensen* 220.
- Wachs. Composition zum Poliren (Pat.) *R. u. W. C. Blackiston* 893.
- Wärme. Thermochemische Untersuch. *Berthelot*. Verbrennungswärme des Schwefels, Bildungswärme des Brom- u. Jodwasserstoffs, d. Brom- u. unterbromigen Säure 897. Wärmecorstanten der Sauerstoffverbindungen v. Chlor, Brom und Jod 900. Thermochemische Untersuchungen einiger Verbindungen aus der Anilingrouppe *W. Luginin* 974. Verbrennungswärme des Knallgases *C. v. Than* 947. 2141. Die Lösungswärme der Chlor-, Brom- u. Jodverbindungen *J. Thomsen* 1017. Ueber d. Bildungswärme der Chlorsäure *ders.* 1026. Wärmetönung bei der Methan-, Aethylen- u. Acetylenbild. *Lissenko* 1104. Calorimetrische Untersuchungen, Verbrennungswärme des Wasserstoffs *A. Schuller* u. *V. v. Wartha* 1298. Lösungswärme des Jodbariums *J. Thomsen* 1344. Ueb. d. Wärmetönung b. d. Absorption v. Salzsäure d. Wasser *A. Christomanos* 1645.
- Walajewit *H. Trautschold* 2233.
- Wasser. Ueb. d. Temperatur d. unter Normalverhältnissen gebildeten Wasserdampfes *F. C. G. Müller* 7. Ueb. die durch Einleiten von Wasserdampf in Salzlösungen hervorgerufene Temperatur und über die Temperatur des aus Salzlösungen entweichenden Wasserdampfes *A. Willner* 256. Ueber die Temperatur der Dämpfe aus siedenden Salzlösungen *L. Pfaundler* 463. Ueber die Temperatur des aus kochenden Salzlösungen u. a. kochendem Wasser entwickelten Wasserdampfes *F. C. G. Müller* 1327. Einfluss d. Wassers in d. Seidenindustrie *L. Gabba* u. *O. Textor* 85. Ein Vorlesungsvorauß über die Synthese des

- Wassers *J. Piccard* 180. Gegenseitige Löslichkeit von Phenol und Wasser und Amylalkohol u. Wasser *W. Alexejeff* 410, von Anilin und Wasser *derselbe* 708. Wasser als Oxydations- und Reduktionsmittel *E. Erlenmeyer* 634. Reinigung des Trinkwassers (Pat.) *M. Nolden* 719. (Pat.) *G. Bischof* 1909, von Fabrikabflusswässern (Pat.) *C. J. Wollaston* 721. (Pat.) *W. Durham* 905. Ueb. pariser Egoutwasser *Ch. Lauth* 736. Aenderungen in der Zusammensetzung von Wasser aus einer der Seeküste naheliegenden Quelle *W. H. Watson* 907. Analyse von Thermen *G. Bizio* 1101. Ueb. Destillation von Benzol, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Kohlenstofftetrachlorid, Nitrobenzol, Aethylbenzoat und Naphtalin durch eingeleiteten Wasserdampf *A. Naumann* 1421. 1819. 2099. Dehydriren wasserhaltig. Verbindungen *J. B. Hannay, W. Ramsay, Church* 1598. Ueber Verunreinigungen von Fluss- und Brunnenwässern *H. Vohl* 1811. Sauerstoffgehalt d. Brunnenwassers *J. König u. L. Mutschler* 2017. Ueber Kryohydrate *Guthrie* 2222. Trinkwasseranalyse *E. J. Mills* 2242.
- Wasserdichte Composition (Pat.) *J. Young* 224. (Pat.) *J. Christy* 414. (Pat.) *A. V. Newton* 415. (Pat.) *E. P. H. Vaughan* 417. (Pat.) *A. Browne* 1756. (Pat.) *W. J. Haddam* 1974. Wasserdichtmachen von Leder (Pat.) *W. E. Yates* 415, Wasserdichtes Papier (Pat.) *W. Ralston* 905.
- Wasserglaslösung (Pat.) *Claus u. Lowndes* 2245.
- Wasserstoff. Ueber eine Elektrolyse mit Wasserstoffentwicklung an beiden Polen *W. Beetz* 118. Entwicklung von Wasserstoff beim Bruch von Stahlbarren *P. Regnard* 492. Verbrennungswärme desselben *A. Schuller und V. v. Wartha* 1298.
- Ueber die relative Verwandtschaft von O<sub>2</sub>H und CO *A. Horstmann* 1626. *L. Mayer* 2117. Reduktionswirkung des Wasserstoffs *D. Tommasi* 2056. Verbrennung von Wasserstoff und Knallgas *M. Rosenfeld, H. Schiff* 2057. Verflüssigung von Wasserstoff *Cailletet* 2244.
- Wein. Verfälschungen desselben und deren Erkennung *A. Gautier* 92. *Terrot* 92. Bemerkungen über Weinanalyse *R. Ulbricht* 128. Fuchsin im Rothwein *A. Béchamp* 236. *Cotton, Terrot, Gautier und Girard* 491. *L. Liebermann* 866. Nachweis von Farbstoffen im Wein *G. Chancel* 494. Behandlung von Weinen (Pat.) *J. L. W. Thudichum* 1168. Untersuchung eines antiken Weines *Berthelot* 1177. Gerbstoff des Weins *A. Gautier* 1179.
- Weinsäure. Verwandlung der Dinitroweinsäure in Tartronsäure *E. Demole* 1788.
- Wickenkeimlinge. Glutaminsäure in denselben *E. v. Gorup-Besanez* 780.
- Wismuth. Volumetrische Bestimmung, Nachweis kleiner Mengen desselben; Ueber Wismuthsalze *M. M. P. Muir* 911. 1598. 2051. 2243. Wismuthnitrate *Yoon* 1179.
- Wöhler'sche Dauerversuche *Spangenberg* 2232.
- Wolfram. Silico-, Platin- und Phosphorwolframsäure *W. Gibbs* 1384.
- Wolle. Reinigen (Pat.) *E. W. Brewer* 1911. (Pat.) *A. M. Clark* 2247.
- Wood'sche Legirung. Constanten derselben *V. Meyer* 1275.

## X.

- Xanthogensäure. Kaliumxanthogenat als Conservierungsmittel *Ph. Zeller* 52. Ueber die Destillationsprodukte der Xanthogenate *A. Fleischer und W. Hanko* 1293.
- Xanthopurpurin s. u. Purpurin.

**Xylidin.** Ein neues *E. Wrablevsky* 1248, 1740. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Xylidin *H. Hübner* und *F. Boyes* 1710.

**Xylidinsäure.** Ueber abnorme Löslichkeit des xylidinsäuren Zinks *O. Jacobsen* 859. Ueberführung derselben in Trimellithsäure *G. Krinos* 1491.

**Xylol** Orthoxylole und einige Derivate *B. Raymann* 95, 1180. Ueber die Darstellung isomerer Sulfoxylols *F. Witting* und *J. Post* 745. Gewinnung von Para- und Orthoxylole aus Theeröl *O. Jacobsen* 1009. Vorl. Notiz über Derivate der Xylole derselbe 1014. Ueber die Oxydation der Sulfosäuren des Metaxylole *M. W. Iles* und *J. Remsen* 1042. Ueber die Xyloleulfamide *J. Remsen* 1199. Destillation von Xylol mit Wasserdampf *A. Naumann* 1421.

### Z.

**Zähne,** Material für künstliche (Pat.) *M. T. Labbé* 223.

**Zeorin** *E. Paternò* 1382.

**Ziegelsteine,** feuerfeste (Pat.) *J. R. Thomas* 715. (Pat.) *J. Kiernau* 1755. Fabrikation (Pat.) *J. L. Tebbut* und *A. Wade* 905. Ziegelmaterial (Pat.) *H. Baggeley* 1167. Rothfärbung gelber Ziegelsteine *R. Biedermann* u. *S. Gabriel* 1548.

**Zimmtsäure** *F. Tiemann* u. *H. Herzfeld* 68. *W. H. Perkin* 299. Einwirkung von Aethylnitrat auf dieselbe *F. Fittica* 489. Ueber die Additionsprodukte derselben *R. Fittig* und *F. Binder* 518. Zimmtortho-carbonsäure *S. Gabriel* u. *A. Michael* 1559, 2203.

**Zink.** Electrolytische Bestimmung des selben *Mascazzini* und *Parodi* 84, 1098. Schwefelzink für Anstrichfarbe (Pat.) *Griffiths* und *Thompson* 417. Zink im Pflanzen- und Thierkörper *Lechartier* und *F. Bellamy*

898. Verwerthung der beim Versinken von Eisen sich ergebenden Zinkabfälle (Pat.) *E. W. T. Jones* 904. Versinken von Eisen (Pat.) *A. M. Clark* 905. Bestimmung des Zinks als Oxalat, Trennung vom Eisen *A. Classen* 1315. Verbrennung von Zink (Vorl. Vers.) *F. Gramp* 1684. Zinkweiss (Pat.) *H. Knight* 1757. (Pat.) *H. A. Bonneville* 1758. (Pat.) *W. Whitbread* 1911. Gewinnung von Zink aus seinen Erzen (Pat.) *J. H. Johnson* 1973. Gewinnung von Zinksalzen (Pat.) *Wallace* und *Claus* 1973.

**Zinn.** Wiedergewinnung (Pat.) *N. S. Keith* 892. Verzinnen von Metallen (Pat.) *R. J. Blewitt* 1170. Ueber Phosphorzinn *S. Natanson* und *G. Vortmann* 1459. Phonylirte Zinnverbindungen *Aronheim* 2228. Tetra-bromzinn *T. Carnelly* und *L. T. O'Shea* 2243.

**Zinnober.** Darstellung (Pat.) *A. M. Clark* 224.

**Zirkonkrystalle.** Färbung *G. Spezia* 295.

**Zollmarken** (Pat.) *L. H. G. Ehrhardt* 716.

**Zucker.** Ersatz des Kalkes durch Magnesia bei der Zuckerbereitung *C. Bernard* und *L. Ehrmann* 93. Bemerkungen über Zuckerbestimmung *R. Ulbricht* 128. Zuckerraffination (Pat.) *R. F. Smith* 222. (Pat.) *J. Wilhelm* 717. (Pat.) *J. Duncan* und *B. E. R. Newlands* 1168, 1169. (Pat.) *T. Rowan* 1170. (Pat.) *H. Leplay* 1750. (Pat.) *H. H. Murdoch* 1757. (Pat.) *A. Scott* 1760. (Pat.) *Vaughan* 1761. (Pat.) *J. Schwartz* 1910. (Pat.) *Duncan* und *Newlands* 1912. (Pat.) *C. H. Gill* 1973. (Pat.) *G. W. v. Navrocki* 2246. (Pat.) *A. M. Clark* 2246. Bildung der Saccharosen aus den Glucosen *Berthelot* 233. Aconit-säure im Zuckerrohrsaft u. Colonial-zucker *A. Behr* 351. Filter für Zucker-

- säfte (Pat.) *R. G. Elwes* 416. Trockne Destillation des Rückstandes von der Alkoholbereitung aus Molasse *C. Vincent* 490. 491. Bemerkung über Zuckerbestimmung *C. Kraus* 556. Verdampfen v. Zuckerlösungen (Pat.) *H. Ramey* 719. Verlust des rohen Rohrzuckers an krystallisiertem Zucker *V. Gayon* 735. Zuckorextractionsapparat (Pat.) *M. S. Bünger* 892. Gewinnung aus Zuckerrohr (Pat.) *D. Alport* 905. Bleichen von Zuckersäften (Pat.) *C. J. Trus* 1168. Zuckersäure (Pat.) *R. Blair* und *T. A. Turnbull* 1170. Ueber die spec. Drehung des Rohrzuckers *B. Tollens* 1403. *M. Schmitz* 1414. Würfelpressmaschine (Pat.) *T. L. Wadsworth* 1750. (Pat.) *A. de Montagnis* 1750. Reinigung zuckerarmer Syrupe (Pat.) *Walker* und *Patterson* 1976. Maschine zum Schneiden und Packen des Zuckers (Pat.) 1975. Künstliche Kohlen zum Raffinieren (Pat.) *W. O. Tilton* 2244. Eindampfen von Syrup (Pat.) *J. H. Johnson* 2245.
- Zuckersäure. Ueber die trockene Destillation der Saccharate *C. A. Bell* und *E. Lapper* 1961.
- Zündhölzchen. Analyse *C. Reischauer* 1342.

## Berichtigungen zu Jahrgang IX.

- No. 19, Seite 1852, Zeile 2 unter dem Strich lies: „a=½“ statt „a+½“.  
 - 19, - 1857, - 8 v. o. lies: „Azobenzol in alkoholhaltigem Aether“ statt  
 „Azobenzol in Aether“.  
 - 19, - 1937, - 11 v. u. lies: „diesen“ statt „diversen“.

## Berichtigungen zu Jahrgang X.

- |        |           |                                |  |       |  |
|--------|-----------|--------------------------------|--|-------|--|
| No. 1, | Seite 11, | Zeile 4 v. o. lies:            | „Eine“   | statt | „Ein“.   |
| - 1,   | - 11,     | - 10 v. o. lies:               | „ein“  | statt | „nie“.   |
| - 1,   | - 11,     | - 22 v. o. lies:               | „dioritischer“   | statt | „dionitischer“.  |
| - 1,   | - 20,     | - 5 v. u. lies:                | „löslichen“  | statt | „lösliche“.  |
| - 1,   | - 20,     | - 13 v. u. lies:               | „neuen“  | statt | „neuer“.   |
| - 1,   | - 23,     | - 6 v. u. lies:                | „167“  | statt | „147“.   |
| - 1,   | - 52,     | - 1 v. o. lies:                | „Ph. Zöllner“  | statt | „B. Zöllner“.  |
| - 1,   | - 52,     | - 12 v. o. lies:               | „Grote“  | statt | „Grotte“.  |
| - 1,   | - 68,     | - 17 v. o. lies:               | „alkalischer“  | statt | „alkoholischer“.   |
| - 1,   | - 68,     | - 21 v. o. lies:               | „20 Gewichtsteile“   | statt | „10 Gewichtsteile“.  |
| - 2,   | - 113,    | - 6 v. u. lies:                | „Nachdem“  | statt | „Während“.   |
| - 2,   | - 136,    | - 2 v. o. lies:                | „der“  | statt | „die“.   |
| - 2,   | - 148,    | - 6 v. u. lies:                | „Silber“   | statt | „Silbersalz“.  |
| - 2,   | - 172,    | - 18 v. o. lies:               | „Purpurin“   | statt | „Pupurin“.   |
| - 2,   | - 173,    | - 8 v. o. lies:                | „Purpurinlack“   | statt | „Pupurinlack“.   |
| - 2,   | - 178,    | - 12 v. o. lies:               | „Es“   | statt | „Sie“.   |
| - 2,   | - 178,    | - 16 v. o. lies:               | „Wasser“   | statt | „Was-“.  |
| - 2,   | - 175,    | - 2 v. u. lies:                | „Grösseren“  | statt | „Gewissen“.  |
| - 2,   | - 176,    | - 2 v. o. lies:                | „und“  | statt | „sind“.  |
| - 2,   | - 206,    | - 24 v. o. lies:               | „C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> “   | statt | „C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O“.  |
| - 3,   | - 284,    | - 12 v. u. lies:               | „Richtigkeit“  | statt | „Richtigang“.  |
| - 3,   | - 292,    | - 1 und 2 v. o. lies:          | „Co.“  | statt | „Cm.“  |
| - 3,   | - 292,    | - 14 v. o. lies:               | „46.51“  | statt | „40.61“.   |
| - 4,   | - 311,    | - 24 v. o. lies:               | „N(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J“           | statt | „N(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J“.                       |
| - 4,   | - 312,    | - 20 v. u. lies:               | „diese“  | statt | „die“.   |
| - 4,   | - 315,    | - 3 v. o. lies:                | „mit Aether oder dergl.“   | statt | „mit Aether“.  |
| - 4,   | - 315,    | - 14 v. u. lies:               | „meine“  | statt | „meiner“.  |
| - 4,   | - 344,    | - 2 v. o. lies:                | „R <sub>2</sub> O <sub>4</sub> “   | statt | „R <sub>3</sub> O <sub>4</sub> “.  |
| - 4,   | - 345,    | - 22 v. o. lies:               | „Limne“  | statt | „Limue“.   |
| - 4,   | - 345,    | - 24 v. o. ist das erste „36b“ | zu streichen.  |       |  |
| - 4,   | - 348,    | - 5 v. u. lies:                | „Anreicherung“   | statt | „Anreihung“.   |
| - 4,   | - 349,    | - 15 v. o. lies:               | „Chromeisenstein“  | statt | „Chromiteisenstein“.   |
| - 4,   | - 394,    | - 8 v. o. lies:                | $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{HOC} \end{array}$  | statt | $\begin{array}{c} \text{OCH} \\ \diagdown \\ \text{HOC} \end{array}$   |
| - 4,   | - 395,    | - 15 v. o. lies:               | $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COH} \end{array}$ | statt | $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{COH} \end{array}$ |

- No. 4, Seite 395, Zeile 17 v. u. lies: „C<sub>9</sub>“ statt „C<sub>7</sub>“.
- 4, - 395, - 16 v. u. lies: „4.08“ statt „4.07“.
- 4, - 398, - 21 v. o. lies: „C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>“ statt „C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>“.
- 4, - 398, - 1 v. u. lies: „C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>“ statt „C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>“.
- 5, - 438, - 20 v. o. ist „Kohlenoxyd“ zu streichen.
- 5, - 464, - 15 v. u. lies: „Grazer“ statt „Prager“.
- 5, - 465, - 9 v. o. lies: „desselben“ statt „des kalten“.
- 5, - 485, - 21 v. o. lies: „Benzoylchlorid“ statt „Nitrobenzoylchlorid“.
- 5, - 487, - 20 v. u. lies: „keine“ statt „reine“.
- 6, - 547, - 8 v. o. lies: „Langier“ statt „Langier“.
- 6, - 547, - 7 u. 8 v. o. lies: „das aufgelöste Eisen“ statt „die aufgelösten Eisenmassen“.
- 6, - 569, - 4 u. 5 v. u. lies: „und vielleicht identisch mit derjenigen, welche Werigo und Werner aus Glycerinsäure, jedenfalls identisch mit derjenigen, welche Pinner“ statt „und identisch mit derjenigen, welche Werigo und Werner aus Glycerinsäure, Pinner“.
- 6, - 572, - 16 und 17 v. u. lies: „Naphthylamin“ statt „Naphthalin“.
- 6, - 574, - 12 v. u. lies: „Retortenhalse“ statt „Retorteninhalte“.
- 7, - 638, - 18 v. o. lies: „1.85“ statt „1.85“.
- 7, - 704, - 6 v. u. lies: „(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH·OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>“ statt „(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH=CH·OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>“.
- 7, - 708, - 14 v. u. lies: „68° 5“ statt „68° 6“.
- 7, - 712, - 8 v. o. lies: „Kallumoyanid“ statt „Kallumcyanid“.
- 7, - 718, - 4 v. o. lies: „Antheil von 120°“ statt „von 120 Antheil“.
- 7, - 718, - 11 v. o. lies: „ein Uebergang des Hexahydroisoxylols zu IsoxyloI vermittelt Brom oder Jod nicht“ statt „ein Uebergang nicht“.
- 7, - 714, - 8 v. o. lies: „also“ statt „also“.
- 8, - 741, - 13 v. o. lies: „van Nuy“ statt „von Nuy“.
- 8, - 741, - 20 v. o. lies: „Tykociner“ statt „Typkociner“.
- 8, - 742, - 2 v. u. lies: „C < 4x“ statt „C > 4x“.
- 8, - 743, - 8 v. o. lies: „C < 4x“ statt „C > 4x“.
- 8, - 743, - 10 v. o. lies: „alle Atome wird“ statt „alle wird“.
- 8, - 743, - 14 v. o. lies: „Ersetzbarkeit“ statt „Zersetzbarkeit“.
- 8, - 743, - 2 v. u. lies: „bethätigt“ statt „besüßigt“.
- 8, - 743, - 10 v. u. lies: „2X + Y - NO“ statt „2X + YNO“.
- 8, - 799, - 8 v. u. lies: „oben“ statt „oben“.
- 8, - 805, - 9 v. o. lies: „Perchloraethan“ statt „Perchlormethan“.
- 8, - 805, - 4 v. u. lies: „bromärmere“ statt „bromreichere“.
- 8, - 806, - 9 v. o. lies: „Kohlendioxyd“ statt „Kohlenoxyd“.
- 8, - 827, - 5 v. u. lies: „man“ statt „wenn“.
- 8, - 827, - 8 v. u. lies: „1778“ statt „0.778“.
- 8, - 828, - 13 v. o. lies: „die“ statt „eine“.
- 8, - 828, - 19 v. u. lies: „+ 56“ statt „+ 1778“.
- 8, - 828, Zwischen Zeile 18 und 19 v. u. ist einzuschalten: „Drehungsconstants der Dextrose = 1778“.
- 8, - 828, - 17 v. u. lies: „2716.4“ statt „2616.4“.
- 8, - 828, - 16 v. u. lies: „Gemengen“ statt „Mangan“.
- 8, - 828, - 12 v. u. lies: „58.1“ statt „51.1“.
- 8, - 828, - 3 v. u. lies: „specifischen“ statt „verschiedenen“.
- 8, - 829, - 19 v. u. lies: „der“ statt „ein“.
- 8, - 829, - 18 v. u. ist hinter „100 Mm.“ „langer Röhre“ einzuschalten.
- 8, - 880, - 8 v. o. lies: „Vegetationsperioden“ statt „Vegetationsprodukten“.

No. 9,	Seite 936,	Zelle 10 v. u. lies:	„Hill“ statt „Heill“.
- 9,	- 971,	- 4 v. u. lies:	„C <sub>7</sub> Br <sub>5</sub> H <sub>3</sub> “ statt „C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> “.
- 9,	- 975,	- 3 v. o. lies:	$\frac{mv^2}{2}$ “ statt $\frac{mv^2}{2}$ “.
- 9,	- 975,	- 11 v. o. lies:	„Mangan“ statt „Mangen“.
- 9,	- 975,	- 17 v. o. lies:	„enthaltende“ statt „enthaltene“.
- 9,	- 975,	- 24 v. o. lies:	„C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Br“ statt „C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> B <sub>3</sub> “.
- 10,	- 988,	- 2 v. o. lies:	„M. 24 900“ statt „M. 26 900“.
- 10,	- 1074,	- 16 v. u. lies:	„Silberaufit“ statt „Silberaufat“.
- 10,	- 1075,	- 9 v. u. lies:	„AgNO <sub>2</sub> “ statt „AgNO <sub>3</sub> “.
- 10,	- 1077,	- 1 v. o. lies:	„Blünnung“ statt „Klürung“.
- 10,	- 1094,	- 16 v. u. lies:	„2C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> S.S <sub>2</sub> “ statt „C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> S.S <sub>2</sub> “.
- 10,	- 1094,	- 9 v. u. lies:	„2C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> .S <sub>4</sub> “ statt „C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> .S <sub>4</sub> “.
- 10,	- 1105,	- 4 v. o. lies:	„C <sub>2</sub> H <sub>2n+2</sub> “ statt „C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> “.
- 12,	- 1215,	- 18 v. u. lies:	„Nauheim“ statt „Mannheim“.
- 12,	- 1287,	- 1 v. o. lies:	„folgenden“ statt „vorigen“.
- 12,	- 1240,	- 18 v. u. lies:	„160“ statt „166“.
- 12,	- 1241,	- 8 v. o. lies:	„vorige“ statt „nachfolgende“.
- 12,	- 1242,	- 7 v. o. lies:	„Schwefelkohlenstoff“ statt „Schwefelwasserstoff“.
- 13,	- 1242,	- 10 u. 18 v. u. lies:	„Schwefelkohlenstoff“ statt „Schwefelwasserstoff“.
- 13,	- 1299,	- 7 v. o. lies:	„denn die Grenztemperaturen, der Schmelz- und Siedepunkt“ statt „denn die Grenztemperaturen der Schmelz- und Siedepunkte“.
- 13,	- 1299,	- 28 v. o. lies:	„1.011“ statt „1.11“.
- 13,	- 1299,	- 4 v. u. lies:	„um“ statt „nun“.
- 13,	- 1801,	- 12 v. u. lies:	„das Volumen“ statt „der Druck“.
- 13,	- 1801,	- 4 v. u. lies:	„Volumens“ statt „Druckes“.
- 13,	- 1802,	- 17 v. u. lies:	„und“ statt „im“.
- 14,	- 1462,	- 4 v. u. lies:	„160“ statt „100“.
- 14,	- 1497,	- 16 und 17 v. o. lies:	„OH <sub>2</sub> :CH:CH:CH <sub>2</sub> “ statt „CH <sub>2</sub> :CH:CH:CH <sub>2</sub> “.
- 15,	- 1684,	zwischen Zeile 10 und 11 v. o. ist einzufügen:	„Gold 2.089, 1.977, 2.008.“
- 15,	- 1678,	- 8 v. u. lies:	„H <sub>2</sub> O“ statt „Br“.
- 15,	- 1680,	- 18 v. o. lies:	„da auch kein“ statt „die auch beim“.
- 15,	- 1680,	- 10 v. u. lies:	„1 Na und 1 S“ statt „11 Na und 11 S“.
- 15,	- 1781,	- 5 v. o. lies:	„47—48“ statt „47.45—48“.
- 15,	- 1781,	- 10 v. o. lies:	„96—97“ statt „90—97“.
- 15,	- 1781,	- 11 v. o. lies:	„—“ statt „61.14“.
- 15,	- 1781,	- 12 v. o. lies:	„62.14“ statt „—“.
- 15,	- 1788,	- 6 v. o. lies:	„die“ statt „sie“.
- 15,	- 1786,	- 17 v. u. lies:	„Rinden des Ammoniumsalses ab“ statt „Rinden ab“.
- 15,	- 1789,	- 11 v. u. lies:	„Propylaldehydlösung vermittelt SH <sub>2</sub> eine“ statt „Propylaldehydlösung eine“.
- 15,	- 1789,	- 5 v. u. lies:	„kleineren“ statt „kleinen“.
- 15,	- 1759,	- 5 v. o. lies:	„Reiskleie“ statt „Reisklein“.
- 15,	- 1759,	- 6 v. u. lies:	„Solvay“ statt „Solray“.
- 16,	- 1788,	- 14 v. o. lies:	„Chloralderivate“ statt „Chlorderivate“.
- 16,	- 1804,	- 16 v. u. „viel“ zu streichen.	
- 16,	- 1871,	- 9 v. o. lies:	„2000 Gr.“ statt „4000 Gr.“.
- 16,	- 1898,	- 8 v. u. lies:	„darin“ statt „dann“.
- 16,	- 1899,	- 8 v. o. lies:	„Bukawischnikoff“ statt „Bukawischnikoff“.



- No. 16, Seite 1899, Zeile 18 v. o. lies: „10 62“ statt „16.92“.
- 16, - 1899, - 14 v. o. lies: „Winogradoff“ statt „Kinogradoff“.
- 16, - 1899, - 18 v. o. lies: „Butylmethylearbinollessigsäures“ statt „Butylmethylelessigsäures“.
- 16, - 1901, - 20 v. o. lies: „41.49“ statt „41.40“.
- 16, - 1902, - 1 v. u. lies: „Reactionsprodukten“ statt „Reductionsprodukten“.
- 16, - 1902, - 18 v. u. lies: „beiden ersten“ statt „beiden“.
- 16, - 1902, - 16 v. u. lies: „hervortreten“ statt „hervorrufen“.
- 16, - 1903, - 24 v. u. lies: „in Aethyl- und Propargylalkohol erwies“ statt „erwies“.
- 16, - 1903, - 1 v. u. lies: „Methylchloroacetal“ statt „Metylchloroacetal“.
- 16, - 1904, - 10 v. o. lies: „Bromürs“ statt „Chlorürs“.
- 16, - 1904, - 18 u. 14 v. o. lies: „Aethylenmoleküle“ statt „Aethylenmolekülo“.
- 16, - 1904, - 10 v. u. lies: „in dem käuflichen“ statt „käuflichen“.
- 16, - 1904, - 11 v. u. lies: „ $(\text{CH}_3)_2 \text{C} \equiv \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ “ statt „ $(\text{CH}_3)_2 \equiv \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ “.
- 16, - 1905, - 14 v. o. lies: „ $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \equiv \text{CH}_3$ “ statt „ $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \equiv \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ “.
- 16, - 1905, - 1 v. u. lies: „ $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \equiv \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ “ statt „ $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \equiv \text{CH}_3$ “.
- 16, - 1905, - 2 v. u. lies: „ $(\text{CH}_3)_2 \text{C} \equiv \text{CH}_2$ “ statt „ $(\text{CH}_3)_2 \text{C} \equiv \text{CH}$ “.
- 16, - 1905, - 6 v. u. lies: „indirectem“ statt „directem“.
- 16, - 1905, - 9 v. u. ist „es“ zu streichen.
- 16, - 1907, - 17 v. u. füge ein „688“ nach „Pat. Spec.“.
- 17, - 1950, - 6 v. u. lies: „ $\beta$ -Monochloracrylsäure“ statt „Monochloracrylsäure“.
- 17, - 1950, - 15 v. o. lies: „dieser“ statt „diesen“.
- 17, - 1952, - 6 v. u. ist hinter „haben“ einzufügen „durch H Br“.
- 18, - 2010, - 7 v. o. lies: „490“ statt „400“.
- 18, - 2010, - 27 v. o. ist „Berechnet“ und „Gefunden“ zu vertauschen.
- 18, - 2034, - 1 v. o. lies: „Diehl“ statt „Dietl“.
- 19, - 2231, - 7 v. u. lies: „Schwefelwasserstoff“ statt „Schwefelsäure“.
- 19, - 2124, - 12 v. o. lies: „blausäurehaltiger“ statt „blausäurehaltiges“.
- 19, - 2127, - 11 v. o. lies: „dass“ statt „das“.
- 19, - 2127, - 4 v. o. lies: „nicht immer“ statt „immer nicht“.
- 19, - 2130, - 8 v. o. lies: „isomorph“ statt „isomerisch“.
- 19, - 2133, - 15 v. u. fehlt in der Gleichung „+ HCl“.
- 19, - 2138, - 21 v. o. fehlt in der dritten Vertikalreihe die Zahl „18.72“.

**Verzeichniss**  
der  
**Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft**  
am 1. Januar 1878.

---

**A. Ehren-Mitglieder.**

- Bunsen, R., Geh. Hofrath, Heidelberg (erwählt 13./1. 1868).  
Wöhler, F., Geh. Medicinal-Rath, Göttingen (erwählt 13./1. 1868).  
Dumas, J., Membre de l'Institut, Paris (erwählt 12./12. 1869).  
Kopp, Dr. H., Hofrath, Prof. a. d. Univ. Heidelberg (erw. 12./12. 1869).  
Brodie, Bart. B. C., F. R. S., Brokham Warren, Reigate, London  
(erwählt 15./12. 1873).  
Cannizzaro, Professor S., Istituto chimico della regia Università,  
Rom (erwählt 15./12. 1873).  
Frankland, Prof. Ed., F. R. S., 14 Lancaster Gate, Hyde Park,  
London (erwählt 15./12. 1873).  
Fresenius, Dr. R., Hofrath, Wiesbaden (erwählt 15./12. 1873).  
Stas, Dr. J. S., Professor, Brüssel (erwählt 15./12. 1873).  
Williamson, Dr. Al., Prof., F. R. S., University College, London W. C.  
(erwählt 15./12. 1873).  
Wurtz, Dr. A., Membre de l'Institut, Paris (erwählt 15./12. 1873).  
Zinin, Professor N., Mitglied der Kais. Akademie der Wissenschaften,  
Petersburg (erwählt 15./12. 1873).  
Buff, H., Professor u. Geh. Finanzrath, Giessen (erwählt 21./12. 1877).  
Kirchhoff, G., Professor u. Geh. Regierungsrath, Margarethenstr. 4,  
Berlin (erwählt 21./12. 1877).  
Stenhouse, Dr. J., 17 Rodney-Str., Pentonville, London (erwählt  
21./12. 1877).

## B. Einheimische Mitglieder.

## 1. Ordentliche.

- Arzruni, Dr. A., Privat-Docent a. d. Univ., Köthenerstr. 26a. W.  
 Ascher, Dr. M., Lindenstr. 41 II. SW.  
 Augustin, H. W. Th., Apotheker, Leipzigerstr. 74. SW.  
 Bannow, Dr. A., Köpnickerstr. 167 I. SO.  
 Barnes, R. L., Univers.-Laborat., Georgenstr. 34. NW.  
 Barth, Dr. Max, Chausseestr. 91 I. N.  
 Baswitz, M., stud. chem., Neue Friedrichstr. 39. C.  
 Baumann, Dr. E., Physiolog. Institut, Dorotheenstr. NW.  
 Bendix, Joseph, Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.  
 Beringer, A., Fabrikbesitzer, Charlottenburg, Sophienstr. 1a.  
 Beringer, Dr. E., Charlottenburg, Sophienstr. 1a.  
 Biedermann, Dr. Rud., Kesselstr. 7. N.  
 Bischoff, Dr. C., Saarbrückerstr. 13 II. N.  
 Blumenthal, Dr. M., Grossbeerenstr. 26 II. SW.  
 Braun, Dr. O., Fabrikant, Schöneberger Ufer 33. W.  
 Brix, Dr. W., Charlottenburg, Berlinerstr. 14 II.  
 Buckney, Eduard, Solmstr. 15. SW.  
 Burg, Dr. O., am Karlsbade 10 I. W.  
 Byk, Dr. H., Kastanien-Allee 10. N.  
 Cohn, Dr. W., Fabrikbesitzer, Martiniquenfelde bei Moabit. W.  
 Darmstädter, Dr. L., Charlottenburg, Salzfer 8.  
 Dechend, Dr. F. von, Deutsche Reichsbank. W.  
 Delbrück, Dr. Max, Dorotheenstr. 38/39. NW.  
 Doebner, Dr. O., Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.  
 Dulk, Dr. S., Assistent am Laboratorium der Geolog. Landesanstalt,  
 Anhalterstr. 3. SW.  
 Dyckerhoff, Dr. Carl, Krausnickstr. 18 part. N.  
 Eichhorn, Professor H., Dorotheenstr. 38/39. NW.  
 Erdmann, Dr. E. O., Docent, Schmidstr. 18. SO.  
 Fieberg, Dr. E., Franzstr. 19 III links. SO.  
 Finkener, Dr. R., Professor, Flottwellstr. 14. W.  
 Förster, Dr. O., Mittelstr. 25 III. NW.  
 Franck, Dr. A., Leibnitzstr. 80., Charlottenburg.  
 Frerichs, Dr. med. F. T., Geh. Medicinalrath, Bismarckstr. 5. NW.  
 Friedburg, Dr. L. H., (Fabrik v. Heyl & Co.) Martiniquenfelde. NW.  
 Friedländer, Dr. Heinrich, Kronen-Apotheke, Friedrichstr. 160. W.  
 Fröhling, R., Fabrikbesitzer, Prinzen-Allee 2/4. N.  
 Gabriel, Dr. S., Auguststr. 60 II. N.  
 Genz, Dr. B., Michaelkirchplatz 14 III. SO.  
 Geyger, Dr. A., Chem. Fabrik am Wiesen-Ufer v. d. Schles. Thor. SO.  
 Giesel, Dr. F., Christinenstr. 35 I. N.

- Goldschmidt, Carl, Stud., pr. Adr. Dr. Kersten, Plan-Ufer 93. SO.  
 Goldschmidt, Dr. M., Gitschinerstr. 91. SW.  
 Grodzki, M., Schlesiester. 13/14. SO.  
 Gröner, J., Fabrikbesitzer, Köpnickestr. 74. SO.  
 Hauchecorne, W., Bergrath, Enkeplatz 4. SW.  
 Helkenberg, Emil, Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.  
 Heller, Dr. Alwin, Weissenburgerstr. 6. N.  
 Herrmann, C., Melchiorstr. 35 I. SO.  
 Herzfeld, Herm. Dr. ph., Oranienburgerstr. 31. N.  
 Heyl, G. F., Fabrikbesitzer, Charlottenburg.  
 Hoermann, Dr. J., Lustgarten 3. C.  
 Hofmann, A. W., Geh. Rath u. Professor, Dorotheenstr. 10. NW.  
 Hoffmann, Dr. M., Köpnickestr. 7 I. SO.  
 Holtz, J. F., Director d. chem. Fabrik (v. E. Schering), Fennstr. 11/12. N.  
 Hülsberg, G., Apotheker, Allg. Städt. Krankenhaus, Friedrichshain.  
 Hüssener, Dr. H., Frobenstr. 13 III. [NO.  
 Hunnius, Herm., Org. Laborat. d. Gewerbe-Akademie, Klosterstr. 36. C.  
 Jacobsen, Dr. E., Müllerstr. 171. N.  
 Jaffé, Dr. B., Königgrätzerstr. 26. SW.  
 Janke, J., Königl. Charité. NW.  
 Kade, R., Elisabethufer 34. SO.  
 Kayser, C. W., Fabrikbesitzer, Martiniquenfelde bei Moabit. NW.  
 Keferstein, C., Kaufmann, Oranienstr. 101/2. SW.  
 Kempf, Dr. Th., Müllerstr. 170 part. N.  
 Kerl, Dr. B., Professor a. d. Bergakademie, Kurfürstenstr. 43. W.  
 Klein, Friedr., Thiergartenstr. 31. W.  
 Koenigsberger, Alfred, Apotheker, Lützower Ufer 2. W.  
 Koerner, Dr. Georg, Univers.-Laborat., Georgenstr. 34. NW.  
 Krämer, Dr. G., Schlesische Str. 15/16. SO.  
 Kunheim, Dr. H., Fabrikbesitzer, Lindenstr. 26. SW.  
 Kunheim, Dr. L., Geh. Commerzien-Rath, Lindenstr. 26. SW.  
 Landgrebe, Oscar, Oranienburgerstr. 64. N.  
 Landshoff, Ludwig, stud. ph., Bellevuestr. 12. W.  
 Laufer, Dr. Ernst, Kgl. Geolog. Landesanstalt, Anhalterstr. 3. SW.  
 Levinstein, M., Brüderstr. 2. C.  
 Lewy, Leo, Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.  
 Liebermann, Dr. C., Prof. an d. Gew.-Akad., Matthäikirchstr. 29. W.  
 Liebreich, Dr. O., Professora. d. Universität, Louisenstr. 25. NW.  
 Lincke, Paul, Stralauerstr. 54. C.  
 Lindhorst, Dr. Rich., Kürassierstr. 14. SW.  
 Lohse, Dr. E., Jägerstr. 46. W.  
 Marasse, Dr. S., Lennéstr. 7. W.  
 Martius, Dr. C. A., Fabrikbesitzer, Behrenstr. 69 1 Tr. W. [NW.  
 Matsumoto, Kaeta Ukimori, Stud. phil., aus Japan, Universitätsstr. 3 I.

- Melms, Dr. F., Chem. Fabrik, v. d. Stralauer Thor. O.  
 Mendelssohn-Bartholdy, Dr. P., Fabrikbes., Wilhelmstr. 90. W.  
 Meyer, Gust., Assistent am anorg. Laborat. der Gewerbe-Akademie,  
 Klosterstr. 36. C.  
 Meyer, Dr. P., Bellevuestr. 12. W.  
 Michael, Arthur, Schmidtr. 28 III. SO.  
 Michaelis, Dr. Hugo, Potsdamerstr. 134a. W.  
 Mühsam, S., Apotheker, Brunnenstr. 11. N.  
 Mulert, R., Chemiker, Steglitzerstr. 61 part. W.  
 Müller, Dr. D., Königin-Augustastr. 8. W.  
 Müller, Dr. A., Professor, Elisabethufer 27. SO.  
 Munk, Dr. H., Professor, Linkstr. 21. W.  
 Münke, Dr. R., Rosenthalerstr. 40. C.  
 Nagai, Nagajosi, Georgenstr. 34/36. NW.  
 Oppermann, Dr., Charlottenburg. Leibnitzstr. 87.  
 Orth, Dr. Alb., Professor, Wilhelmsstr. 43. S.  
 Paul, Dr. Richard, Neue Wilhelmstr. 9 I rechts. NW.  
 Petri, Dr. F., Melchiorstr. 30 II. SO.  
 Pfaff, Dr. Siegfried, pr. Adr. Kunheim's Chemische Fabrik, Berg-  
 mannstr. 2. SW.  
 Philipp, Dr. Jul., Barnimstr. 50 I. NO.  
 Pinner, Dr. A., Thierarzneischule, Philippstr. 13. NW.  
 Pringsheim, Professor N., Bendlerstr. 13. W.  
 Proskauer, Beruh., Chemiker, Artilleriestr. 26 III. N.  
 Rammelsberg, Dr. C., Professor, Kleinbeerenstr. 6 III. SW.  
 Rasenack, Dr. P., Johannisstr. 14a. III. N.  
 Rathke, Carl, Apotheker, Alexandrinenstr. 41. S.  
 Reichenheim, Dr. G., Fabrikbesitzer, Burgstr. 16. C.  
 Reichert, G., Fabrikbesitzer, Hagelsbergerstr. 6. SW.  
 Reimann, Dr. M., Holzmarktstr., Ecke Andreasstr. O.  
 Reimer, Carl, stud. ph., Hafenplatz 3. SW.  
 Richter, R., Chemiker, Magazinstr. 6, Charlottenburg.  
 Rohrbeck, Dr. Herm., Königgrätzerstr. 112. SW.  
 Rüdorff, Dr. F., Professor, Annenstr. 58. SO.  
 Rütgers, J., Fabrikbesitzer, Erkner bei Berlin.  
 Salkowski, Dr. E., Professor im Patholog. Institut der Kgl. Charité.  
 Salzmann, Dr. M., Kurfürstenstr. 170. W. [NW].  
 Sarnow, Dr. C., Königl. Porzellanmanufactur im Thiergarten. W.  
 Sauer, Ewald, stud. chem., Chausseestr. 41 III links. N.  
 Schacht, Dr. C., Apotheker, Friedrichstr. 153a. NW.  
 Schad, Dr. L., vor dem Schlies. Thor, a. d. Treptower Brücke. SO.  
 Schädler, Dr. C., Puttkammerstr. 13. SW.  
 Schäffer, Dr. L., Invalidenstr. 94. NW.  
 Scheeffler, Dr. Gust. A., Blumenstr. 7a. O.

Scheibler, Dr. C., Alexandrinenstr. 24. SW.  
 Schellbach, Dr. C. W. P., Langestr. 31. O.  
 Schellbach, Dr. H., Oberlehrer am Friedr.-Gymnas., Albrechtstr. 21.  
 Schering, Ernst, Commerzienrath, Fennstr. 11/12. N. [NW.  
 Schneider, Dr. E. R., Professor a. d. Universität, Georgenstr. 25. NW.  
 Schotten, Carl, Georgenstr. 34. NW.  
 Schwalbe, Dr. B., Professor, Albrechtstr. 12a part. NW.  
 Schwanneke, Dr., Landsbergerstr. 33. NO.  
 Schwarzer, Friedr., stud. chem., Höchstestr. 13 III. NO.  
 Schwebel, Paul, stud. ph., Lützower Ufer 18. W.  
 Seger, Dr. H., Kesselstr. 7. N.  
 Seligsohn, Dr. M., Alexandrinenstr. 31. S.  
 Sell, Dr. E., Professor a. d. Universität, Friedrichstr. 105b. N.  
 Siemens, Dr. Werner, Markgrafenstr. 94. SW.  
 Siepermann, Dr. W., Univers.-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.  
 Simpson, W. S., Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.  
 Sonnenschein, Dr. F. L., Prof. an der Universität, Klosterstr. 72. C.  
 Stackmann, Wilh., Dorotheenstr. 94 III NW.  
 Stephan, O., Fabrikbesitzer, Schlesiesticstr. 31. SO.  
 Tauber, Dr. E., Marienstr. 19. NW.  
 Thomsen, Alonzo L., Univers.-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.  
 Tieftrunk, Dr. F., Chemiker d. Städt. Erleuchtungswesens, Müllerstrasse 184. N.  
 Tiemann, Dr. Ferd., Universitäts-Laboratorium, Georgenstr. 34. NW.  
 Tobias, G., Planufer 14 II. SW.  
 Vogel, Dr. H., Prof. a. d. Gewerbe-Akademie, Steglitzerstr. 21. W.  
 Wahnschaffe, Dr. Felix, Anhalterstr. 3 II. SW.  
 Websky, Prof. C. F. M., Königin-Augustastr. 34. W.  
 Weyl, Dr. W., Weissenburgerstr. 68. N.  
 Wichelhaus, Dr. H., Professor a. d. Universität, Georgenstr. 33. NW.  
 Windecker, Dr. L., Kottbuserstr. 14. SO.  
 Wydler, Wilh., cand. ph., Schumannstr. 1a. II links. NW.  
 Ziureck, Dr. O., Oranienstr. 127. S.  
 Zwick, Dr., Städt. Schulinspector, Schlegelstr. 27 I. N.

## 2. Ausserordentliche.

Bell, Charles J., Jägerstr. 63 III. W.  
 Berger, F., Georgenkirchstr. 13. NO.  
 Cohn, Max, stud. chem., Oranienstr. 89 II. S.  
 Dennstedt, M., Waldemarstr. 64. SO.  
 Deutsch, Alfred, Georgenstr. 34. NW.  
 Dittler, Fritz, Pionierstr. 1a. II. SW.  
 Elliot, James F., stud. ph., Georgenstr. 34. NW.

Gossmann, Jul., Magdeburgerstr. 35. W.  
 Hörmann, O., Assistent am Org. Laborat. der Gewerbe-Akademie,  
 Klosterstr. 34/36. C.  
 Jacobs, Dr. Erich, Lindenstr. 19 I. SW.  
 Kirchner, Dr. Rich., Georgenstr. 34. NW.  
 Krüger, Dr. Otto, Teltowerstr. 45 I. SW.  
 Lepsius, Bernh., Georgenstr. 34. NW.  
 Lohmann, Apotheker, Thierarzneischule. NW.  
 Loewer, Dr., Ober-Stabsarzt, Königin-Augustastr. 11 I. W.  
 Moser, Dr. James, Unter den Linden 3a. III. NW.  
 Möves, Franz, stud. ph., Prinzenstr. 79. S.  
 Nitzsch, Hans, Georgenstr. 34. NW.  
 Norton, Lewis M., Georgenstr. 34. NW.  
 Preusse, Dr. C., Stabsarzt, Liesenstr. 1. N.  
 Rothe, Julius, Georgenstr. 34. NW.  
 Schall, Carl, stud. chem., Schumannstr. 5 III. NW.  
 Schultze, Ludw., stud. chem., Kurstr. 11 I. C.  
 Sieg, Paul, Schöneberger Ufer 48. W.  
 Steinauer, Dr. E., Privat-Docent, Alexanderstr. 66. C.  
 Stunkel, Carl, Georgenstr. 34. NW.  
 Velden, Dr. Ad. von den, Georgenstr. 34. NW.  
 Will, Dr. Wilh., Georgenstr. 34. NW.  
 Wolf, Walter, Georgenstr. 34. NW.

### C. Auswärtige Mitglieder.

#### I. Ordentliche.

Abel, Professor F., F. R. S., Royal Arsenal, Woolwich S. E.  
 Abeljanz, Dr. H., Zürich.  
 Abresch, A., Darmstadt.  
 Adair, Alfred, Universitäts-Laboratorium, Heidelberg.  
 Adlerskron, H. Behaghel von, Blücherstr. 24, Hamburg-Uhlenhorst.  
 Ador, E., Professor, Genf.  
 Aeby, Dr. Carl, Docent, Neusätze 4, Basel.  
 Aguiar, A. A. de, Professor am Polytechnicum, Lissabon.  
 Ahrens, Dr. W., Oberlehrer a. d. Realschule I. Ord., Osterode a. Harz.  
 Akestorides, Theagenes, Unzular 3, Constantinopel-Scutari.  
 Alander, Bruno, Stud. chem., Seltersberg 3E, Giessen.  
 Alberti, R., Regierungsstr. 1, Magdeburg.  
 Albrecht, Dr. M., Esplanadenstr. 9, Riga.  
 Alexeyeff, P., Professor a. d. Universität, Kiew (Russland).  
 Alker, F., Chemiker, Neustadt, Ob.-Schlesien.  
 Allihn, Felix, Laboratorium des Prof. Wiedemann, Leipzig.

- Althaus, Bernhard, Archivstr. 1, Hannover.  
 Ambühl, Dr. G., Untere Linsebühlstr. „zur Sternau“, St. Gallen.  
 Ammon, Georg, Assist. an der polyt. Schule, Kanalstr. 38, München.  
 Andreoni, J. Gustav, 10 Via barlo Alberto, Torino, Italien.  
 Annaheim, Dr. J., Winterthur.  
 Anschütz, Dr. Rich., Chem. Institut, Poppelsdorf bei Bonn.  
 Apjohn, Rich., Caius College, Cambridge.  
 Appenzeller, H., per Adr. Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen.  
 Archbold, Dr. George, The Brewer's Saccharine Co., Goulstonstr.,  
 Arche, A., Techniker, Graben 16, Wien I. [London E.  
 Arendt, Dr. R., Lessingstr. 2, Leipzig.  
 Armstrong, H. E., London-Institution, Finsbury Circus, London.  
 Arndt, Dr. Ad., Chem. Fabrik, Einergraben bei Barmen.  
 Aronheim, Dr. B., Assistent, Hirschstr. 1 C, Tübingen.  
 Arzberger, Ed., pr. Adr. Arzberger, Schöpf & Co., Eisenach.  
 Atkinson, Dr. E., Professor, 8 Roy. Mil. Coll. Terrace, York Town,  
 (Surrey).  
 Atkinson, R. W., Town Hall Buildings, Newcastle on Tyne, Engl.  
 Atterberg, Dr. A., Kalmar, Schweden.  
 Auerbach, Gustav, p. Adr. F. Bayer & Co., Elberfeld.  
 Augustin, W., Stud. chem., Osteroderstr. 554, Clausthal.  
 Austen, Peter Townaend, P. O. Box 130, Stapleton P. O., Staten-  
 Babo, Hofrath Dr. von, Freiburg i. B. [Island, New-York.  
 Bach, Dr. O., Königstr. 5, Leipzig.  
 Bachmeier, Eugen, Assistent am Chem. Labor. der Industrieschule,  
 Baessler, Dr. Paul, Wassersleben bei Wernigerode a. H. [Nürnberg.  
 Baeyer, Dr. A., Professor, Arcis-Str. 32, München.  
 Bagh, Dr. Al. von, Gr. Offizierstr. Haus 16, St. Petersburg.  
 Ballo, Dr. M., Lehrer der Chemie an der Ober-Realschule, Pesth.  
 Bandrowski, Ernst v., Universitäts-Laboratorium, Lemberg.  
 Bantlin, Dr. Aug., 26 Schiffleutstaden. Strassburg i. E.  
 Barac, Milutin, Wagenmannsche Kerzenfabrik, Himbergerstr., Wien.  
 Barbaglia, Dr. G. A., Professore di Chimica farmaceutica nella Uni-  
 versità, Pisa.  
 Barbieri, Joh., Assistent a. Agric.-chem. Laborat., Oberstrass—Zürich.  
 Barker, Dr. G. F., Prof., University of Pennsylvania, Philadelphia, Pa.  
 Barnes, Hy. J., Phoenix Chemical Works, Hackney Wick, London.  
 Barnes jr., J., Dyke Nook, Accrington, Lancashire, England.  
 Barrelet, Bernard, pr. Adr. J. Weissgerber, St. Peter bei Barr i. E.  
 Barry, Dr. T. D., Grad Steg 5, Niederlösnitz bei Dresden.  
 Barth, Dr. L. von, Professor, Wasagasse 9, Wien IX.  
 Bartz, Dr. W., Hamersleben bei Wegersleben.  
 Basarow, Dr. A., Universität, Kiew.



- Bäcksecke, Dr. H., Martini-Apotheke, Braunschweig.  
 Bauer, Dr. A., Professor am Polytechnicum, Wien.  
 Baumann, Dr. E., Physiol.-chem. Institut, Strassburg, Elsa.  
 Baumstark, Dr. F., Privat-Docent, Universität, Greifswald.  
 Baur, Dr. Rich., Professor, Blaubeuren bei Ulm i. Württ.  
 Bayer, F., Alizarinfabrik, Elberfeld.  
 Baynes, James, Analytical Chemist, Hall.  
 Becker, Dr. Franz, Rosengasse 13 II, Prag.  
 Becker, Th., Chemiker, Alt-Rauft b. Freienwalde a. O.  
 Beckmann, J., Chemiker (F. Bayer's Alizarinfabrik), Elberfeld.  
 Beckurts, Dr. Heinr., Techn. Hochschule, Neue Promenade, Braun-  
 Bedson, P. Phillips, Oak Leigh, Marple, near Stockport. [schweig.  
 Beese, E., Apotheker, Königslutter bei Braunschweig.  
 Behr, Dr. A., care of Matthiessen & Wichers, Sugar Refining Co.,  
 106 Wallstr., New York.  
 Behrend, Fr., Unterkaltenbacher Hütte bei Engelskirchen.  
 Behrmann, Th., Cand. chem., Petersburger Vorstadt, Luworowstr. 25a,  
 Beilstein, Professor F., technol. Institut in Petersburg. [Riga.  
 Beketof, Prof. N., Charkow.  
 Bell, Dr. Chichester A., 22 Hogarth Road, So. Kensington, London SW.  
 Belli, L., Laboratorium des Polytechnicum, München.  
 Bemmelen, Dr. J. M. van, Leiden, Holland.  
 Bender, Dr. Ph., Fabrikbesitzer, Monzingen bei Kreuznach.  
 Bender, Dr. R., Apotheker, Coblenz.  
 Bender, Dr. Carl, Speyer.  
 Benedict, Dr. Rudolph, Hegelgasse 21, Wien.  
 Bensemann, Dr. R., Lehrer an der Königl. Gewerbeschule, Gleiwitz.  
 Bente, Dr. F., Ebstorf bei Uelzen (Hannover).  
 Benzinger, Dr. E., Lorenzerplatz 6, Nürnberg.  
 Berend, Dr. M., Fabrikbesitzer, Schönefeld bei Leipzig.  
 Berger, Johannes, Hundegasse 58, Danzig.  
 Bergmann, E., Doos bei Nürnberg.  
 Berlien, Dr. E., Finkenstrasse, Altona.  
 Bernhardt, Dr. R., Chem. Fabrik, Stassfurt.  
 Bernthsen, Dr. August, Coblenzerstr. 53, Bonn.  
 Bertels, Dr. G. A., 6 Theaterstr., Riga.  
 Bertram, Jul., Assistent a. landw.-physiol. Institut, Lindenau b. Leipzig.  
 Best, Dr. Max, Kaiserslautern in Rhein-Bayern.  
 Beuttel, Dr. G., Apotheker, Rheinbischofsheim.  
 Beyer, Dr. Al., 166 Boulevard Leopold, Antwerpen.  
 Bibanow, N. A., Chemiker der Alizarinfabrik von Peter Solowjew,  
 Kirschatsch, Gouvern. Wladimir.  
 Bibra, Ernst Freiherr von, Bergstr. 7, Nürnberg.  
 Bidtel, Dr. Jul., Cölln bei Meissen.

- Billeter, Dr. Otto, Professor, Neuchâtel, Schweiz.  
 Binder, Otto, Hildegardstr. 2, München.  
 Bindschädler, R., Chemiker, Basel.  
 Binswanger, S., Augsburg.  
 Birner, Dr. H., Professor, Regenwalde (Pommern).  
 Birnbaum, Dr. K., Prof., Polytechn. Karlsruhe.  
 Blaikie, J. Adrian, 9 Palmerston Road, Edinburgh.  
 Blankenhorn, Ernst, Müllheim im Breisgau.  
 Blankenhorn, Dr. A., Karlsruhe.  
 Blas, Professor Ch., Löwen (Belgien).  
 Blatzbecker, Dr. Aug., Bibergasse 3, Frankfurt a. M.  
 Blochmann, Dr. R., Universitäts-Laboratorium, Königsberg i. Pr.  
 Blomstrand, Professor C. W., Lund (Schweden).  
 Bodenbender, Dr. H., Direct. der Zuckerfabr., Wasserleben.  
 Bodewig, Dr. C., Schildergasse 96 II, Cöln.  
 Boedecker, Dr. C., Professor, Göttingen.  
 Böckmann, Dr. A., Chemiker, Basel.  
 Böhler, Dr. Otto, Kärnthnerstr. 55, Wien I.  
 Böhm, Dr. Jos., Prof., Reitergasse 17, Josefstadt, Wien.  
 Böhringer, Dr. Ad., Keplerstr. 26, Stuttgart.  
 Börnstein, Dr. Ernst, Kneiphof, Langgasse 5, Königsberg i. Pr.  
 Böttger, Professor R., Frankfurt a. M.  
 Böttlinger, Dr. Carl, Ludwigsplatz 8, Darmstadt.  
 Boguski, Joseph von, Jasnastr. 5, Warschau.  
 Bohlen, W. F. A., pr. Adr. Renard, Villet & Bunand, Cité Lafayette,  
 Bolas, Th., Stanley House, Turnham Green, London. [Lyon.  
 Bolle, Johann, Leiter der Versuchs-Station, Görz.  
 Bollert, A., Lehrer an der Gewerbeschule, Stettin.  
 Bolton, Dr. H. C., Professor, Trinity College, Hartford, Conn.  
 Bonière, Alb., 18 Rue de la Brasserie, Havre, Frankreich.  
 Bonné, Dr. Julius, Adolfs-Allee 9, Wiesbaden.  
 Born, Dr. Osc., Langestr. 63 part., Stuttgart.  
 Bornemann, F., Verden an der Aller.  
 Bornemann, Dr. Wilh., Radeberg bei Dresden.  
 Borodin, A., Professor a. d. med.-chir. Akademie, Petersburg.  
 Bosscha, J., Javastrasse, Haag.  
 Bosse, Aug., Director der Zuckerfabrik Weissenfels.  
 Bowen, Hy. C., 238 East 49<sup>th</sup> Str., New-York.  
 Bräuniger, Wilh., Univers.-Laboratorium, Erlangen.  
 Brandenburg, Rud., École de Pharm., Place du Tunnel 8, Lausanne.  
 Brandt, Dr. C., Chem. Fabrik, Rheinau bei Mannheim.  
 Brass, Hermann, Hohenstadt in Mähren.  
 Braun, Dr. F., Weststr. 89 part., Leipzig.  
 Braun, R., Chemiker, adr. Weiler & Co., Ehrenfeld bei Cöln.

- Bredt, Dr. Paul, pr. Adr. Otto Bredt & Co., Barmen.  
 Breidtenbach, Herrm., Fabrikbesitzer, Ehrenfeld bei Cöln.  
 Brenken, Dr. O., Königstr. 2b, Cöln.  
 Brimmer, Dr. Carl, Agric.-chem. Versuchs-Station, Regenwalde i. P.  
 Broglie, Dr. A., Plöckstr. 103, Heidelberg.  
 Brouwer, Rz., Dr. P., Lehrer der Chemie an der höheren Bürger-  
 schule, Deventer.  
 Brown, Horace J., Highstr., Burton on Trent.  
 Brown, Fr., 83 Adelaide Road, Haverstock Hill, London.  
 Brown, A. Crum, Professor, Universität, Edinburgh.  
 Brückner, Dr. A., Rothestr. 23, Göttingen.  
 Brügelmann, G., Hofgartenstr. 1, Düsseldorf.  
 Brühl, Dr. Jul. W., Privat-Docent u. Assistent a. Polytechnicum Aachen.  
 Brüning, Dr. A., Fabrikbesitzer, Höchst a. M.  
 Brunck, Dr. H., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. R.  
 Brunnengräber, Dr. Christ., Apotheker, Rostock.  
 Brunner, Dr. Heinr., Professor, Avenue Davel, Lausanne.  
 Brunner, Jos. C. A., Chem. Laborator. d. Polytechnicum, München.  
 Bruylants, Gustav, Univers.-Laboratorium, Löwen.  
 Buchanan, J., Chemiker, 10 Murray Place, Edinburgh.  
 Buchenau, Dr. F., Prof., Director d. höher. Bürgerschule, Bremen.  
 Buchner, Dr. Max, Prof. a. d. steyerm. landsch. Oberrealschule zu Graz.  
 Buchner, Dr. L. A., Prof., Universität, München.  
 Büchner, Dr. Ernst W., Pfungstadt bei Darmstadt.  
 Bücking, Dr. Rud., pr. Adr. Dahl & Co., Barmen.  
 Bührig, Dr. H., Wassilji Ostrow, Koschewennaja Linie 36, Zitzfabrik  
 Lytsche, St. Petersburg.  
 Buff, Dr. H., Fabrikbesitzer, Crefeld.  
 Bulk, Dr. C., Lehrer, Gewerbeschulstrasse 43, Barmen.  
 Bullock, John Lloyd, 3 Hannoverstr., London W.  
 Bum, Heinr., stud. chem., technische Hochschule, Brünn.  
 Bunge, Dr. Gust., Docent an der Universität, Ritterstr. 23, Dorpat.  
 Bunte, Dr. H., Docent am Polytechnicum, München.  
 Burg, Dr. E. A. van der, Leuwarden, Holland.  
 Burghard, Dr. Aug., pr. Adr. Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigs-  
 Buri, Dr., Schiffleutstaden 40, Strassburg, Els. [hafen.  
 Burr, E. C., 617 Clay Street, San Francisco (Californien).  
 Busse, Ernst, Assistent am Chem. Laborat. d. Polytechn., Hannover.  
 Cabot jr., S., 11 Park Square, Boston, Mass.  
 Calderon y Arana, Professor a. d. Univers. Santiago de Galicia,  
 z. Z. Collège de France, laboratoire de Mr. Berthelot, Paris.  
 Carl, Friedrich, Assistent, Polytechnicum, München.  
 Carnelley, Thomas, Fern Lea, Fallowfield, Manchester.  
 Carstanjen, Dr., Professor, Sidonienstr. 5, Leipzig.

- Cartmell, Roland, Burton on Trent.  
 Caventou, E., 51 b rue St. Anne, Paris.  
 Cech, Dr. C. O., Universitäts-Laboratorium, Moskau.  
 Chambon, Dr. Ed., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. R.  
 Chandler, E. F., School of Mines, corn. 49<sup>th</sup> Str. & 4<sup>th</sup> Ave, New-York.  
 Chattopádhyaý, Aghornáth (aus Calcutta), 6 Gardeners Crescent,  
 Edinburgh.  
 Chojnacki, Dr. K., Conserven-Fabrik, Sakolniki, Moskau.  
 Christel, G., Apotheker, Lippstadt (Westphalen).  
 Christomanos, A., Professor, Universität, Athen.  
 Christopher, George, University College, London W.C.  
 Claësson, Dr. Peter, Docent an der Universität, Lund.  
 Claisen, Dr. B., bei Höning, 91 Meckenheimerstr., Bonn.  
 Clark, J. Edmund, B. Sc., 20 Bootham, York, England.  
 Clarke, F. W., University, Cincinnati, Ohio.  
 Classen, Dr. A., Professor am Polytechnicum, Aachen.  
 Claus, Dr. A., Professor an der Universität, Freiburg (Breisgau).  
 Clausnizer, F., bei Fr. Hausch, Bursagasse, Tübingen.  
 Cleminshaw, E., Belvidere, London S.E.  
 Clemm, Dr. Ad., Fabrikdirector, adr. G. C. Zimmer in Mannheim.  
 Clemm, Dr. Carl, Fabrikdirector, Ludwigshafen a. R.  
 Clemm, Dr. Conr., Darmstadt.  
 Clercq, D. de, Rapenburg, Leiden, Holland.  
 Clermont, Ph. de, Chemiker, Boulevard St. Michel 8, Paris.  
 Cleve, Dr. P. F., Professor an der Universität Upsala.  
 Clowes, Frank, 29 Eden Grove, Holloway, London N.  
 Cohen, Dr. J., Fabrikdirector, Keizersgracht RR. 188, Amsterdam.  
 Cole, Granville, 12 Thalstr., Freiburg (Breisgau).  
 Collmann, Apotheker, Gellnhausen (Hessen-Nassau).  
 Conen, Dr. J., Techn.-chem. Laborat. des Polytechnicum, Aachen.  
 Conrad, Dr. M., Universitäts-Laboratorium, Würzburg.  
 Coppet, Dr. L. C. de, Villa Irène, Aux Baumettes, Nice, Alpes  
 maritimes, France.  
 Coray, Dr. Balthasar, Chemiker in d. Chem. Fabrik, Oravioza i. Banat.  
 Cossa, Dr. Alph., Direttore della Stazione sperimentale d'Agricoltura,  
 Torino (Italia).  
 Counciler, Constantin, Laborator. des Prof. Wiedemann, Leipzig.  
 Cournault, A., Brunswick Villas 3, Kew Bridge, London W.  
 Couvée, Dr. J. J., Breda, Holland.  
 Cramer, Dr. Emil, Fabrikbesitzer, Mookau bei Leipzig.  
 Cronander, Dr. A. W., Docent an der Universität, Upsala.  
 Cunze, Dr. D., Director, Waghäusel (Baden).  
 Cyriax, Julius, 16 Colemanstr., London E. C.  
 Czudnowitz, Dr. Cas., Insterburg.

- Dahl, Dr. E., adr. Dahl & Co., Barmen.
- Dangel, Stanislaus v., Assistent der landw. Versuchsstation, Proskau.
- Darby, Stephen, 140 Leadenhallstr., London E. C.
- Daube, Dr. W., Eberswalde.
- Dawson, Dan., Milnesbridge, Huddersfield, England.
- Debus, Dr. H., Professor a. Guys Hospital, London.
- Deering, W. H., Royal Arsenal, Chem. Depart., Woolwich.
- Dehmel, Dr. Boleslav, Assistent der landw. Versuchsstation, Proskau.
- Dehn, Dr. Fr., Actien-Zuckerfabrik, Söllingen bei Jerxheip.
- De La Rue, Dr. Warren, F. R. S., 110 Bunhill Row, London E. C.
- Dellinghausen, Baron N. von, Gut Kattintack, bei Katharinen,  
Station der Baltisch. Eisenbahn. [Edinburgh.]
- Delitsch, Gottfr., Chemist, care of T. & H. Smith & Co., 21 Duke St.,
- Demel, Wladimir, Assistent der technischen Hochschule, Techniker-  
strasse 13, Wien IV.
- Demole, Dr. E., Chimiste, Vevey.
- Diehl, Dr. C., adr. K. Oehler, Offenbach.
- Diehl, Dr. Oscar, 17 Lüperzenderstr., M. Gladbach.
- Diepenbroick, Dr. W. v., pr. Adr. Hofgerichtsrath v. Hauff, Giessen.
- Dieterich, Eugen, Fabrik. pharmac. Präp., Helfenberg bei Dresden.
- Dietrich, Georg, Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. R.
- Dittler, Dr. G. Aug., Höchst a. M.
- Dittmann, G., Lange Gasse 7, Breslau.
- Dittmar, W., Professor, Andersonian University, Glasgow.
- Domac, Julius, Magister der Pharmacie, Vinkovce in Slavonien.
- Domeyer, Albert, 47 Basinghall Str., London.
- Donath, Dr. Julius, Chem. Laborat. des Polytechn. Gratz.
- Doremus, Dr. Ch. A., 70 Union Square, New-York.
- Dorn, Dr. Johannes, 30 Seestr., Stuttgart.
- Dorn, Dr. Ludwig, Ultramarinfabr. W. Büchner, Pfungstadt bei Darm-  
Dorp, Dr. W. A. van, 124 Heerengracht, Amsterdam. [stadt.]
- Dörrenberg, Dr. O., Betriebs-Director d. Chem. Industrie, Schalke i. W.
- Doyer sen., J. W., Hoogewoerd, Leiden.
- Drebes, Franz, Univ.-Laboratorium, Greifswald.
- Drechsel, Dr. E., Physiologisches Institut, Leipzig.
- Drehschmidt, Heinar, pr. Adr. Vorster & Grüneberg, Kalk b. Köln a. R.
- Driedger, Adolf, Alizarine and Anthracene Work, Stowage, Dept-  
ford, London SE.
- Driessen, Paul, p. Adr. Haven, Rheinstr., Wesel.
- Droncke, Dr. F., Bockenheim bei Frankfurt a. M.
- Dubois, Ed., Répétitor an der Ingenieurschule, Gent.
- Dunklenberg, R., adr. J. C. Dunklenberg, Elberfeld.
- Dupré, Felix, Directeur de l'usine de Thomas Frères, Neuville sur  
Dürse, M., Fabrikbesitzer, Magdeburg. [Saône.]

- Durrwell, Eugen, Chemiker bei Herrn Carrey, Saida, Prov. Oran,  
 Duve, Dr. A., Adler-Apothek, Metz. [Algier.  
 Eaton, Miss Maria S., Lehrerin der Naturwissenschaften, Wellesley-  
 College, Wellesley, Mass.  
 Ebell, Dr. Paul, Assistent am techn. Laboratorium, Braunschweig.  
 Eberhardt, Dr. C., Ostallee 142b, Crefeld.  
 Ebert, Dr. Robert, Coswig in Sachsen.  
 Eberwein, A., pr. Adr. J. C. Dunklenberg, Elberfeld.  
 Ebrard, Rud., Universitäts-Laboratorium, Erlangen.  
 Ebstein, Professor W., Göttingen.  
 Edzardi, Conrad, Grenzstr. 3, Leipzig-Reudnitz.  
 Eghis, A., adr. B. Eghis Wwe. & Söhne, Odessa.  
 Egli, Walter, pr. Adr. K. Oehler, Anilinfarbenfabrik, Offenbach a. M.  
 Ehrhardt, Dr. W., Chem. Laboratorium, Arcisstr. 1, München.  
 Ehrlich, Dr. L., Laboratorium des Prof. Wiedemann, Leipzig.  
 Eisenlohr, H., Chemiker bei C. F. Böhringer, Mannheim.  
 Eissfeldt, Dr. H., Director der Zuckerfabrik, Schladen, Hannover.  
 Eitner, Wilh., Director der Versuchs-Station für Leder-Industrie,  
 Gumpendorferstr. 89, Wien VI.  
 Ekstrand, Dr. Å. G., Karlstr. 38 III, München.  
 Elb, Fabrikbesitzer, Blasewitz bei Dresden.  
 Elbers, Dr. Ch., Firma Gebr. Elbers, Hagen in Westf.  
 Emde, Dr. B., Physical. Institut, Freiburg i. Br.  
 Emmerling, Dr. A., adr. Magius, Holstenstr. 8, Kiel.  
 Emmerling, Dr. Oscar, Chem. Laboratorium, Münster i. W.  
 Engelbrecht, Dr. A., Assistent am Universitäts-Laboratorium, Kiel.  
 Engelhorn, Friedr. stud., Broglieplatz 3, Strassburg i. E.  
 Engler, Dr. C., Prof. am Polytechnicum, 119 Kriegsstr., Karlsruhe.  
 Erbelöh, C. Hugo, Düsseldorf.  
 Erdmann, Dr. C. G., Fabrikant, adr. Erdmann & Jacoby, Altona.  
 Erdmann, Dr. J., Flottbeckestr. 94, Ottensen.  
 Erlenmeyer, Dr. E., Professor, Polytechnicum, München.  
 Ernst, Dr. Theob., Bremen.  
 Erréra, Léon, 6 Rue Royale, Brüssel.  
 Esenbeck, Ed., Lehrer a. d. Gewerbeschule, Kitzingen.  
 Espenschied, Dr. R., Fabrikbesitzer, St. Goar.  
 Etti, K., Beatrixgasse 16, Wien III.  
 Eykman, J. F., care of Netherlands Trading Society, chemical La-  
 Fabian, Dr. C., Duisburg. [boratory, Nagasaki, Japan.  
 Fabiny, Dr. Rud., Polytechnicum, Hasengasse 5, Pest.  
 Farries, Th., F. C. S., 16 Colemanstr., London E. C.  
 Fassbender, Gottfr., Godesberg bei Bonn.  
 Faudel, Dr. M., Fürst. Lichtenstein'sche Cellulose-Fabrik, Stappach  
 bei Gloggnitz, Nied.-Oest.

- Faust, Dr. Aug., Göttingen.**  
**Fehling, H. von, Geh. Rath, Stuttgart.**  
**Felbermeyer, Dr. Felix, verlängerte Ludwigstr., Worms a. Rh.**  
**Feldmann, Dr., Bremen.**  
**Fellinger, Dr. R., Derendorf bei Düsseldorf.**  
**Felten, F. W., per Adr. Joh. Ch. Leye, Bochum.**  
**Ferguson, John, Professor, University, Glasgow.**  
**Fiedler, Dr. H., Oberlehrer, Klosterstr. 33, Breslau.**  
**Field, Alfr. W., Cambridge, Mass. U. S. A.**  
**Field, Charles L., (Hither Green Lodge) Lewisham, Kent, England.**  
**Filippuzzi, Professor F., Universität, Padua.**  
**Finckh, Dr. C., Apotheker, Biberach (Württemberg).**  
**Fischer, Dr. Emil, Chem. Laborat. der Akademie, München.**  
**Fischer, Max, Adjunct am Lyceum, Strassburg i. E.**  
**Fischer, Eugen, Silberburgstr. 95, Stuttgart.**  
**Fischer, Fr., Chem. Laboratorium des Polytechnicum, München.**  
**Fischer, Dr. G., Fabrikbesitzer, Höchst a. M.**  
**Fischer, Heinrich, Assistent am Polytechnicum, Wien.**  
**Fischer, Dr. O., Chem. Laboratorium, Arcisstr. 1, München.**  
**Fischer, Dr. F., Gustav Adolphstr. 23, Hannover.**  
**Fisher, W. W., University Museum, Oxford.**  
**Fittica, Dr. F., Assistent am Chem. Institut d. Universität, Marburg.**  
**Fittig, Dr. R., Prof., Universität Strassburg i. E.**  
**Fitz, Dr. Alb., Blau Wolkengasse 22, Strassburg i. Els.**  
**Flemming, Dr. Hugo, Kalk bei Deutz.**  
**Flight, Dr. W., British Museum, London.**  
**Flückiger, Dr. F. A., Professor, Universität Strassburg, Els.**  
**Forst, Dr. C., Fabbrica Lombarda di Prodotti chimici, Mailand.**  
**Forster, Dr. Arthur, Assistent am chem. Laborat. d. Polytechnic.,  
Hospitalstr. 6, Dresden — Neustadt.**  
**Forster, Dr. Fr., pr. Adr. Bindschädler & Busch, Basel.**  
**Franchimont, Dr. A. P. N., Prof. a. d. Univ., Leiden, Niederlande.**  
**Franck, Herm., Apotheker, Freiburg i. B.**  
**Fraude, Dr. Georg, Chemisches Laboratorium der Akademie der  
Wissenschaften, München.**  
**Freese, Dr. C., Gewerbeschule, Bielefeld.**  
**Frerichs, Dr. Fr., Judenstr. 3 a., Göttingen.**  
**Fresenius, Dr. H., Chemisches Laboratorium, Wiesbaden.**  
**Freund, Dr. A., Prof. am Polytechnicum, Lemberg.**  
**Frey, Dr. J. H., Wintergartenstr. 15, Leipzig.**  
**Friedländer, Dr. Paul, Krutenastr. 30, Strassburg i. Els.**  
**Friedländer, Dr. S., Proskau.**  
**Friedrich, R., Chemiker, Querfurt.**  
**Fris, Goesta, pr. Adr. Hylin & Co., Stockholm.**

- Friswell, Richard J., Honorary Secretary of the Photogr. Society,  
10 Clapton Square, London E.
- Fritzsche jr., Herm. (Firma Schimmel & Co.), Leipzig.
- Fritzsche, Dr. Th. von, Fabrikbesitzer, Frankfurt a. M.
- Fronmüller, Dr. C., Friedberger Anlage 8, Frankfurt a. M.
- Froté, Préparateur de Chimie à la Sorbonne, Paris.
- Fuchs, Alfr., Assistent am Chem. Laborat. der Univers., Warschau.
- Fuchs, Dr. C. W. C., Professor, Meran (Tyrol).
- Fuchs, Dr. E., landw. Lehranstalt, Cappeln in Schleswig.
- Fuchs, Dr. Friedr., Walkmühle, Meiningen.
- Fudakowski, Dr. H., Eriwanskastr. 4, Warschau.
- Fumouze, Dr. V., Faubourg St. Denis 78, Paris.
- Gabba, Luigi, Professor der Chemie, Istituto tecnico superiore, 4 Piazza  
Cavour, Mailand.
- Gahtgens, Dr. Carl, Prof., Louisenstr., Rostock.
- Gänge, Dr. Christ, Physiolog. Laboratorium, Jena.
- Gaess, Dr. Franz, bei Frau Josephine Marbaise, 22 Kapuzinergraben,  
Gaidnei, John, 8 Hannoverstr., London W. [Aachen.
- Gans, Dr. L., Frankfurt a. M.
- Gantler, Fr., Assistent, Universitäts-Laboratorium, Würzburg.
- Garzarolli Thurnlack, Carl von, Assistent am Univ.-Labor., Gratz.
- Gaube, Dr. Fr., adr. Hoesterey & Gaube in Eitorf an der Sieg.
- Gebhard, F., Chem. Institut der Universität, Strassburg i. E.
- Gegerfelt, H. von, Gothenburg in Schweden.
- Geilinger, Joh., Chemiker, adr. Gebr. Geilinger, Winterthur, Schweiz.
- Geissler, Dr. H., Bonn.
- Gerber, Dr. N., Thun, Schweiz.
- Gerichten, Dr. von, Erlangen.
- Gerland, Dr. B. W., Macclesfield (England).
- Gerlich, Dr. Gust., Südstr. 15, Braunschweig.
- Geromont, Fr., Chemiker, Winkel am Rhein.
- Gerstl, R., University College, London W. C.
- Geuther, Anton, Professor, Universität Jena.
- Giessler, H., Professor, Lehrer d. Chemie a. d. Baugewerbschule,  
Olgastr. 85, Stuttgart.
- Gilbert, Dr., Baumwallstr. 14, Hamburg.
- Gillmer, Dr. L., Höchst a. M.
- Gintl, Dr. Wilh., Professor am deutschen Polytechnicum, Prag.
- Girard, Ch., 20 Rue des Écoles, Paris.
- Girtanner, C. Ferd., pr. Adr. Renard, Villet & Bunand, Lyon.
- Glaser, Dr. C., Anilinfabrik, Ludwigshafen a. R.
- Glassner, Dr. Hugo, Bruchsal in Baden.
- Glatzel, Dr. Eman., Königl. Gewerbeschule, Breslau.
- Gluge, Otto, chez Solvay & Co., Varangéville — Dombasle près Nancy.



- Gnehm, Dr. Rob., Professor, pr. Adr. K. Oehler, Offenbach a. M.  
 Göpner, C., Alizarinfabrik, Leverkusen bei Cöln.  
 Göring, Dr. Th., Grüneburgweg 5, Frankfurt a. M.  
 Goes, G., Chemiker der Fabrik von E. Merck, Darmstadt.  
 Goß, Bruno, Chemiker der Fabrik v. Bindschädler & Busch, Basel.  
 Götte, Joseph, Moskau.  
 Göttig, Dr. Christian, Langefuhrstr. 9 part., Greifswald.  
 Gocht, C., Chemiker (Alizarinfabrik J. Erönnner), Frankfurt a. M.  
 Gohren, Dr. v., Prof., Director d. landw. Lehranstalt Mödling bei Wien.  
 Goldberg, Alwin Heinr., Domstr. 26 III, Würzburg.  
 Goldenberg, Dr. H., Adolfs-Allee 9, Wiesbaden.  
 Goldschmidt, Dr. Guido, Chem. Institut der Universität, Wien.  
 Goppelsöder, Dr. F., Prof., Dir. d. école de chimie in Mülhausen Els.  
 Gorup-Besanez, Dr. F. von, Prof., Universität, Erlangen.  
 Goslich, Dr., Zülchow bei Stettin.  
 Grabowski, Dr. Julian, Prof. am techn. Institut, Rynek 20, Krakau.  
 Gradmann, Dr. Arnold, bei Herrn Widmer-Schäfer, Ober-Utzwyl,  
 Graebe, Dr. C., Professor, Rümistr. 44, Zürich. [Cant. St. Gallen.  
 Grätzel, Adolph, Fabrikbesitzer, Gostreestr., Hannover.  
 Graham, Charles, D. Sc. London, University College, London W. C.  
 Gramp, Friedr., Industrieschule, Nürnberg.  
 Greenaway, Alf. John, Assistent of the Royal College of Chemistry,  
 147 Upperstr., Islington, London.  
 Greif, Ernst, Laurenburg (Nassau).  
 Greiff, Dr., Cöln a. R.  
 Grete, Dr. E. A., Assist., Chem. Labor., Josephstadt VIII., Laudon-  
 Griess, P., F. R. S., Burton on Trent. [gasse 17, Wien.  
 Grimm, Dr. F., Gunzenhausen, Bayern.  
 Groshans, J. A., 371 Hoogstraat, Rotterdam.  
 Groth, Dr. P., Professor, Universität Strassburg (Elsass).  
 Grothe, Dr. Carl, Apotheker, Braunschweig.  
 Groves, Ch. E., 80. Upper Kennington Lane, London S. E.  
 Grube, Dr. L., Chem. Laborat. der Forst-Akademie, Hann. Münden.  
 Grubenmann, U., Prof., Cantonschule, Frauenfeld (Canton Thurgau).  
 Gruber, Dr. Max, Assistent am chem. Institut der Univ., Wasagasse 9,  
 Grüneberg, Dr. H., Fabrikbesitzer, Kalk bei Cöln. [Wien.  
 Gruenzweig, Dr. G., Marienberg bei Bensheim.  
 Guckelberger, Dr., Ringkuhl bei Cassel.  
 Gunning, Dr. J. W., Prof., Athenäum Illustré, Amsterdam.  
 Gürke, O., Assistent a. chem. Univ.-Labor., Besselstr. 3, Königsberg i. Pr.  
 Güttler, Dr. Carl, von der Tannstr. 8 III, München.  
 Gundelach, Dr. Carl, Fabrikdirector, Mannheim.  
 Guthrie, Dr. Frederick, Professor der Physik a. School of Mines,  
 24 Stanley Crescent, Notting Hill, London.

- Haarhaus, Dr. A.**, adr. G. B. Rossbach, Barmen.  
**Haarmann, Dr. W.**, Holzminden a. d. Weser.  
**Haas, Th.**, Professor, Badische Anilin- und Sodafabrik, Stuttgart.  
**Haass, Dr. Gottfr.**, Hildegardstr. 8<sup>1</sup>/<sub>2</sub>, München II.  
**Habermann, Dr. J.**, Professor d. techn. Hochschule, Brünn.  
**Haen, Dr. E. de.**, Fabrikbesitzer, List bei Hannover.  
**Haensel, Gust.**, Firma Heinr. Haensel, Fabrik äther. Oele, Pirna a. E.  
**Haesselbarth, Dr. Paul.**, Versuchs-Station Dahme bei Jüterbogk.  
**Haffter, H.**, Apotheker, Weinfelden, Schweiz.  
**Hagenbeck, Dr. Huldreich**, per Adr.: A. Schlumberger, Rue Auboin,  
 Clichy bei Paris.  
**Hain, Fz.**, Freudenthal, Oest.-Schlesien.  
**Hallmann, Franz**, pr. Adr. Th. Oppler & Co., Doos bei Nürnberg.  
**Hallock, Edw. J.**, Anlage 48, Heidelberg.  
**Hammarsten, Dr. Olof**, Prof. d. med. Chemie a. d. Univers., Upsala.  
**Hammerbacher, Dr. Friedr.**, Theatinerstr. 23, München.  
**Hammerschlag, W.**, pr. Adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.  
**Hänlein, Friedr.**, Apotheker „zum Stern“, Fürth bei Nürnberg.  
**Hansen, Adolf**, Wielstr. 1, Poppelsdorf, Bonn.  
**Harcourt, A. Vernon**, Prof., F. R. S., Christchurch College, Oxford.  
**Harder, Dr. H.**, Ohra bei Danzig.  
**Harpe, Charles de la**, pr. Adr. L. Lossier, Cité 1, Genf.  
**Hartmann, Oscar**, Assistent a. Schloss-Laborat., Tübingen.  
**Hartwig, Dr. F. C.**, Mainkur bei Frankfurt a. M.  
**Hasenbach, Dr. W.**, Heufeld bei Rosenhain (Bayern).  
**Hasenclever, R.**, Betriebs-Director d. Rhenania, Stollberg b. Aachen.  
**Hasse, Georg**, pr. Adr. Frau Justiz-Rath Hasse, Liegnitz.  
**Hausamann, Dr. Oscar**, Gasthof „zum Adler“, Idria, Oesterr.  
**Hauser, Dr. Th.**, per Adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.  
**Häussermann, Dr. Carl**, pr. Adr. Henri Vedlès, près du Pont  
 d'Asnières, Clichy (Seine).  
**Hausknecht, Dr. O.**, Lehrer a. d. Prov.-Gewerbeschule, Gleiwitz.  
**Haydu, Dr. Julius**, Prof., Realschulgebäude, Gross-Wardein, Ungarn.  
**Hecht, Dr. O.**, Prof. am Real-Gymnasium, Würzburg.  
**Heerwagen, A.**, Wunsiedel.  
**Heiden, Dr. E.**, Director d. chem. Vers.-Station, Pommritz.  
**Heidenhain, Dr. Rud.**, Prof. a. d. Univers., Ohlauer Stadtgraben 16,  
 Breslau.  
**Heidenreich, Emil**, Chemiker, Eitorf bei Cöln.  
**Hein, Max**, Fabrikbesitzer, 7 Catharinenstr., Breslau.  
**Heinrich, Otto**, Adjunct, Braubach a. Rh.  
**Heinrich, Dr. R.**, Professor, Rostock.  
**Heintze, Dr. J.**, Betriebs-Inspector der Kgl. Porzellan-Manufactur,  
**Helbing, Dr. Carl**, Maximilianstr. 5, München. [Meissen.

- Held, Dr. W., pr. Adr. Herrn Schöller, Opladen i. Rheinpr.  
 Hell, Dr. C., Professor am Polytechnicum, Seestr. 22 II., Stuttgart.  
 Hellon, R., 54 Rue d'Assas, Paris.  
 Hellriegel, Professor, Bernburg.  
 Helms, Dr. A., Buxtehude bei Hamburg.  
 Hemilian, Dr. Valerius, Docent am Chem. Lab. d. Universität, Warschau.  
 Hempel, Dr. Carl, Regierungsstr. 1, Magdeburg.  
 Hempel, Walther, Ammonstr. 4. 1 Tr., Dresden.  
 Henkel, Dr. L., Kralup bei Prag.  
 Henking, Dr. Ernst, adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.  
 Henneberg, Friedrich, Chemiker, Porzellanfabrik, Gotha.  
 Henneberg, Dr. W., Professor, Göttingen.  
 Henninger, Arth., Préparateur à la Faculté de médecine à Paris.  
 Henninger, D., Chimico do Jardim botânico, Rio de Janeiro.  
 Henry, Professor L., Löwen (Belgien).  
 Hensgen, Carl, Assistent, Waldhornstr. 31, Carlsruhe. [Rostock.  
 Hensolt, Ludw., Assistent d. landw. Versuchs-Station, Friedhofsweg 5 I,  
 Henze, Ferd., Salzkotten.  
 Hepp, Dr. E., Assistent am Universitäts-Laboratorium, München.  
 Hepp, P., stud. chem., Kalbsgasse 10, Strassburg i. Els.  
 Hergt, Dr. Otto, 7 Steinhäuserstr., Bremen.  
 Hermes, Ferd., Blyenbeck bei Afferden (via Venlo). (Holland.)  
 Herrmann, Dr. Felix, Landw. Institut d. Universität, Heidelberg.  
 Herzog, Dr. G., Director d. Oppelner Cement-Fabrik, Dr. Walmer's  
 Haus, Wilhelmsthal bei Oppeln.  
 Hess, Dr. Ad., Oil and Stearine Works, Wakefield, England.  
 Hesse, Dr. O., Fabrikdirector, Feuerbach bei Stuttgart.  
 Heuer, H., Fabrikbesitzer, Cotta bei Dresden.  
 Heumann, Dr. Carl, Chemiegebäude, Polytechnicum, Zürich.  
 Heusinger von Waldegg, Dr., Wetzlar.  
 Heut, Dr. Gottlieb, Lehrer d. Chemie, Neunmarkt, Ob.-Pfalz.  
 Heymer, Theodor, Stud. chem., Markt 32, Bonn.  
 Higgin, J., Fabrikbesitzer, Gaythorn, little Peterstreet, Manchester.  
 Hildebrand, C., Apotheker, Breitestr. 1, Hannover.  
 Hilger, Dr. A., Professor, Erlangen.  
 Hilkenkamp, Dr. Ludw., Fabrikbesitzer, Osnabrück.  
 Hill, Hy. B., Cambridge, Mass. U. S. A.  
 Hillebrand, Dr. W. F., 74 b Fischerstr., Freiberg i. Sachsen.  
 Hills, Walter, 338 Oxford Str., London W. [Baden.  
 Himmelsbach, B., stud. chem., Oberweier, Station Friesenheim in  
 Hinrichson, Rud., Chemiker in der Ferrein'schen Chem. Fabrik,  
 Hintz, Ernst, Chem. Institut, Strassburg i. E. [Moscau.  
 Hintzmann, Dr. E., Malchin.  
 Hirsch, Rob., stud. ph., Krütenuau 14, Strassburg i. E.

- Hittorf, W., Professor, Münster i. W.  
Hobrecker, F., Hamm i. Westf.  
Hock, A., Stud. phil., 15 Boulevard Poissonnières, Paris.  
Hodgkinson, W. R., Universitäts-Laboratorium, Würzburg.  
Höinig, Max, Assistent am chem. Laboratorium der technisshen Hochschule, Brünn.  
Hoedt, Dr., Oberlehrer, Crefeld.  
Hoepfner, Th., Gr. Düngen bei Hildesheim.  
Hoermann, J. von, Chem. Laborat. d. Polytechnicum, München.  
Hofmann, Dr. P. W., pr. Adr. Saume & Co., Ludwigshafen a. Rh.  
Hofmeister, Dr. Franz, Assistent am med.-chem. Laboratorium, Karls-gasse 48, Prag.  
t'Hoff, Dr. J. H. van, Haringoliet, Rotterdam.  
Hoffmann, Dr. E., Apotheker, Kandel i. Rheinpfalz.  
Hoffmann, Otto, Nürnbergerstr. 9 I, Leipzig.  
Hoffmann, Dr. A., adr. J. A. Benckiser, Ludwigshafen.  
Hoffmann, Carl, Oppenheim bei Mainz.  
Hoffmann, Dr. Carl, 18 Elisabethstr., Gratz.  
Hoffmann, Dr. R., Fabrikdirector, Marienberg bei Bensheim.  
Hoffmeister, Dr. W., Insterburg.  
Holtmeyer, Dr. A., Melle bei Osnabrück.  
Holtz, Adolf, Chemiker d. Zuckerfabrik, Brachstedt b. Niemberg.  
Homann, Dr. Wm., Zuckerfabrik, Nordstemmen.  
Homeyer, Dr. J., pr. Adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.  
Hoppe-Seyler, Professor, Strassburg.  
Hornberger, Dr. Rich., Poppelsdorf bei Bonn.  
Hornig, Dr., Regierungs-rath, Prof., Hauptstr. 9, Wien.  
Hornung, F., stud. chem., Physikal. Institut, Thalstr. 15c, Leipzig.  
Horstmann, Dr., Professor, Heidelberg.  
Hoster, Dr. F., Fabrikbesitzer, Selnau-Zürich.  
Hübner, Dr. B., Commerzienrath, Fabrikbesitzer, Rehmsdorf bei Zeitz.  
Hübner, Dr. H., Prof., Göttingen.  
Hübner, Dr. Th., Flensburg.  
Hüfner, Dr. G., Prof., Schloss-Laboratorium, Tübingen.  
Hufschmidt, Friedrich, Vogelsau bei Elberfeld.  
Huggenberg, Dr. Carl, Staats-Laborat., Stroh-hoff, Zürich.  
Hulwa, Dr., Paradiesgasse, Breslau.  
Humpidge, Th. S., Blackfriars Lawn, Gloucester, England.  
Hunaeus, Dr. P., Welfengarten, Hannover.  
Huppert, Dr. H., Professor der med. Chemie, Inselgasse 13, Prag.  
Jackson, Charles L., 17 Follenstr., Cambridge, Mass. U. S. A.  
Jacobsen, Dr. Oscar, Prof., Rostock.  
Jaffé, Dr. Max, Prof., Königsberg i. Pr.  
Jäger, Dr. J. H., Baumwall 14 I, Hamburg.

- Jaeger, C., per Adr. K. Oehler, Offenbach a. M.  
 Jaeger, Dr. E., pr. Adresse C. Jäger, Barmen.  
 Jaeger, E. R., Firma: Carl Jäger, Barmen.  
 Jahn, Dr. H., pr. Adr. Madame Hydi, Athen-Néapolis.  
 Jais, Jos., Chem. Laboratorium des Polytechnicum, München.  
 Janecek, Dr. Gust., Chem. Universitäts-Institut, Wien.  
 Janke, Dr. L., Catharinenstr. 12, Bremen.  
 Jannasch, Dr. Paul, Lange Geismarstr. 49, Göttingen.  
 Janowsky, J. V., Professor a. d. K. K. Staatsgewerbeschule, Reichenberg in Böhmen.  
 Jarmay, Dr. Julius, Seminargasse 1, Pest.  
 Jehn, Dr. C., Geseke (Westphalen).  
 Jenssen, Dr. Fr., Neuburg 12 I, Hamburg.  
 Ihle, Dr. Rud., Dresdnerstr. 19 II, Leipzig.  
 Isenbeck, Adolph, Chem. Institut, Strassburg i. E.  
 Jobelmann, E., Apotheker, Altenbruch bei Stade.  
 Jobst, J., Firma Friedr. Jobst, Stuttgart.  
 Jolin, Dr. Severin, Rörstrandgatan 32, Stockholm.  
 Jörgensen, Dr. S. M., Polytechnicum, Kopenhagen.  
 Judson, W. E., Savingsbank-Building on the Park, Cleveland O., U. S. A.  
 Juncker, Director, Saarau (Schlesien).  
 Jung, M., Büchel 52, Aachen.  
 Juvalta, N., Chem. Laboratorium des Polytechnicum, München.  
 Kachel, Dr. E., per Adr. Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen.  
 Kachel, Paul, Apotheker, Reutlingen i. Württemb.  
 Kachler, Dr. J., Chem. Univ.-Laborator., Wasagasse 9, Wien IX.  
 Kaestner, O., Chemiker, Hann. Münden.  
 Kahlbaum, Georg, stud. chem., Laborator. im Bernouillianum, Basel.  
 Kalb, Georg, Chemiker, Augustenstr. 67, II, München.  
 Kallab, F. V., per Adr. Schafwollwaarenfabrik Wiese, Station Freudenthal i. Oestr. Schl.  
 Kalaschnikow, Constantin, Assistent a. technol. Institut., St. Petersburg.  
 Kalle, Dr. W., Fabrikbesitzer, Biberich bei Wiesbaden.  
 Kämmerer, Dr. H., Professor an der Industrieschule zu Nürnberg.  
 Käsewieter, Dr. Wilh., Bad Wildungen in Waldeck.  
 Kast, Herm., Chemiker, Wilhelmsplatz 3 II, Strassburg i. E.  
 Kaysser, Dr. Adolf, Chemische Fabrik, Aussig a. E.  
 Kehlstadt, Albert, Bäumleingasse 10, Basel.  
 Keil, Dr. A., 44 Plagwitzerstr., Leipzig.  
 Kekulé, Dr. A., Geh. Rath, Prof. a. d. Univ. Bonn.  
 Kelbe, Dr. W., Assistent a. Polytechnicum, Waldhornstr. 6, Carlsruhe.  
 Kellner, Dr. W., Royal Arsenal, Woolwich (England).  
 Kemper, Dr. Rud., Bissendorf bei Osnabrück.  
 Kern, Alfred, adr. K. Oehler, Offenbach a. M.

- Kerstein, Dr. E., pr. Adr. Frau Director Kerstein, Altenbergerstr. 18,  
Cöln a. Rh.
- Kessel, Dr. Friedr., per Adr. J. Tombrinck, Leiden.
- Kessler, Dr., Gewerbschuldirektor, Bochum.
- Keussler, Ed., Chemiker, Dorpat.
- Kilian, H., Chem. Laborator. d. Polytechnicum, München.
- Kimich, Dr. C., Deidesheim i. Rheinpfalz.
- Kinch, Edward, Agricultural College, Home Department, Tokio (Japan).
- Kind, Adolph, Fabbrica candele steariche, Mira (Venezia).
- Kind, Dr. M., Emilienstr. 26, Leipzig.
- Kingzett, Charles Th., 1 Victoriast., Westminster, London SW.
- Kinnicutt, L. P., Weberstr. 48, Bonn.
- Klein, Dr. F., Fabrikbesitzer, Ober-Ingelheim bei Mainz.
- Klimenko, E., Docent an der Universität, Odessa.
- Klinger, Dr. H., Assistent am Chem. Univ.-Laboratorium, Bonn.
- Klobukowski, Dr. W. P., care of Forster & Gregory, Lonesome  
Chem. Works, Streathame-Common, London.
- Kloss, Dr. E., Auguststr. 15, Bernburg.
- Klusemann, O., Chemiker, Gmunden, Ober-Oesterr.
- Knapp, Fr., Professor, Braunschweig.
- Knösel, Theod., Papierstoff-Fabrik, Alt-Damm.
- Knop, Professor W., Leipzig.
- Knopf, Dr. H., Frieden, Provinz Hannover.
- Kober, Werner, Soemmerda.
- Koch, J., pr. Adr. Bindschädler & Busch, Basel.
- Kochendörffer, B., Hainerweg 2, Wiesbaden.
- Köhler, Hippolyt, Gasthof zur Traube, Tübingen.
- Köhler, Dr. Fr., Anilinfarbenfabrik, Ludwigshafen a. Rh.
- Köbler, P., Burgstr. 2 I, Königsberg i. Pr.
- Kohlmann, Benno, Johannis-Apotheke, Leipzig.
- König, Dr. J., Director der agricultur-chem. Versuchstation, Münster.
- Koenig, Dr., adr. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M.
- Königs, Dr. W., Chem. Laborat. der Akademie, München.
- Koninck, L. de, Professor, Universität, Lüttich.
- Kónya, Dr. S., Jassy (Moldau).
- Könyöki, A., Chem. Laborator. d. Polytechnicum, München.
- Köppen, Dr. Rudolph, Apotheker, Waldenburg i. Schlesien.
- Kopfer, Ferd., Mannheim.
- Kopp, Dr. Ad., Apotheker, Wasselnheim i. Els.
- Kopp, Eduard, Chemiker, Dornach i. E.
- Körner, H., Chem. Laborator. d. Polytechnicum, München.
- Körner, Professor Dr., Mailand.
- Krafft, Dr. Friedr., Professor, Basel.
- Krafft, Carl, cand. ph., Christiania.

- Krafft, O., Chemiker, Biebrich a. Rhein.  
 Kramers, Dr. G., Laboratorium d. Polyt. Schule, Delft (Holland).  
 Krause, Dr. G., Cöthen.  
 Krause, O. H., care of Matthiessen & Wichers, Sugar Refining Co.,  
 Jersey City, N. Jersey.  
 Kraut, Dr. K., Professor, Marienstr. 28, Hannover.  
 Kreiss, A., Ing. ch $\acute{e}$ m., 92 Rue d'Assas, Paris.  
 Kreitmair, Dr. Bened., Assistent der landw. Central-Versuchsstation,  
 Louisenstr. 46, München.  
 Krell, G., Bruchhausen bei Hüsten i. W.  
 Kremor, Dr. A., Nippes bei Cöln.  
 Kressner, M. G., Assistent a. landw. Laborat., Augsburg.  
 Kretschmer, H., Friedrich-Wilhelmstr. 74 a, Breslau.  
 Kretschy, Dr. Michael, Waisenhausgasse 8, Wien IX.  
 Kreussler, Dr. U., Poppelsdorf bei Bonn.  
 Krieger, Dr. Jos., pr. Adr. Nederlandsche Gist en Spiritusfabrik, Delft.  
 Krinos, Dr. G., 6 Rue Gay-Lussac, Paris.  
 Krocker, Professor Dr., Proskau.  
 Kross, Johann, Apotheker, Husum.  
 Krukenberg, Friedrich, Stud. chem., 52 Untere Neckarstr., Heidelberg.  
 Krüger, Dr. Friedr., Mainkur bei Frankfurt a. Main.  
 Kubel, Dr. W., Apotheker, Holzminden.  
 K $\ddot{u}$ chler, L., pr. Adr. H. Tillmanns Chem. Fabrik, Crefeld.  
 Kuhlberg, Dr. A., Fabrik der alten Gasgesellschaft, Obwodnij Kanal,  
 Petersburg.  
 Kuhlmann, F., Fabrikdirector, Lille.  
 Kühn, Dr. G., Dirigent d. Vers.-Station, Möckern b. Leipzig.  
 Kühne, W., Hofrath u. Professor, Univers. Heidelberg.  
 Kühnemann, Dr. G., Dresden.  
 K $\ddot{u}$ ltze, Dr. E., Apotheker, Gevelsberg in Westf.  
 Kulmiz, Dr. P. von, Saarau (Schlesien).  
 K $\ddot{u}$ mmel, F., Apotheker, Heddernheim b. Frankfurt a. M.  
 Kunkel, Dr. Jos. Adam, Privat-Docent, Univ.-Laborator., Würzburg.  
 Kurbatow, Apollo, Assistent am technol. Institut, St. Petersburg.  
 Kurtz, Dr. K. M., Professor am Gymnasium, Ellwangen.  
 K $\ddot{u}$ sel, Wilhelm, Chemiker der Patent-Kali-Fabrik, Stassfurt.  
 Kussmaul, Karl, Chemiker, Lange Gasse 33, Basel.  
 Kyll, Th., Chemiker und Stadtverordneter, Paulstr. 21, Köln a. R.  
 Ladenburg, Dr. A., Professor, Universität, Kiel.  
 Lagermark, Prof. Dr., Universität, Charkow.  
 Lahrman, Dr. Otto, Gr. Bergstr. 129, Altona.  
 Laiblin, Richard, stud. chem., 33 Meckenheimerstr. I, Bonn.  
 L $\acute{a}$ ire, G. de, 92 Rue St. Charles Grenelle, Paris.  
 Landauer, J., Schützenstr. 36, Braunschweig.

- Landolt, Dr. A., Aarau, Schweiz.  
 Landolt, Professor H., Polytechnicum, Aachen.  
 Lange, Dr. Heinrich, Lehrer a. d. Gewerbeschule, Hedwigstr. 17 a III,  
 Langer, Professor Theod., Mödling bei Wien. [Liegnitz.  
 Laubenheimer, Dr. A., Assistent, Giessen.  
 Laubheimer, Jul., Chem. Fabr. v. M. Salomonson, Capelle a. d. Yssel  
 Lantsch, Dr., Oberlehrer, Insterburg. [bei Rotterdam.  
 Le Bel, A., Préparateur de chimie, 12 Rue de l'Odeon, Paris.  
 Lecco, Dr. Marco T., per Adr. K. Oehler, Offenbach a. Main.  
 Leeds, A. R., Professor of Chemistry, Stevens Institute, Hoboken,  
 New-Jersey, U. S. A.  
 Lehmann, Joh., Apotheker, Rendsburg.  
 Lehner, Fried., Univers.-Laboratorium, Erlangen.  
 Lennep, Dr. J. Roeters van, Thorbeckegracht, Zwolle (Holland).  
 Lenssen, E., Rheydt.  
 Lenz, Prof. Leopold, Iglau.  
 Leo, Hans, 3 Erste Fährgasse, Bonn.  
 Leonhard, L., Chemiker, Krümmel b. Lauenburg a. E.  
 Leonhardt, A., Firma Gans & Leonhardt, Mainkur, Frankfurt a. M.  
 Lepel, Dr. Franz von, Rittergutsbesitzer auf Wieck bei Gützkow  
 (Neuvorpommern).  
 Leppert, W., Assistent a. Chem. Univ.-Laborat., Univers.-Gebäude,  
 Warschau.  
 Lerch, Dr. Jos., Professor, Prag-Smichov.  
 Letny, Alex., Assistent am technol. Institut, St. Petersburg.  
 Letts, E. A., Professor, University-College, Bristol, England.  
 Leuken jr., C., Apotheker, Süchteln.  
 Leupold, Ad., Arnstadt in Thüringen.  
 Leverkus jr., C., Alizarinfabrik, Leverkus bei Cöln.  
 Ley, N., Professor a. Landw. Institut, Nowa Alexandria b. Warschau.  
 Lieben, Dr. A., Professor a. d. Universität, Wasagasse 9, Wien IX.  
 Liebermeister, Dr., Fabrikbesitzer, Unna (Westphalen).  
 Liebig, M., Letmathe bei Iserlohn.  
 Liechti, Louis, Director d. Baumwollfärberei u. Druckerei von Egg,  
 Ziegler, Greuter & Co., Frauenfeld, Cant. Thurgau.  
 Liechti, Dr. Paul, Prof., Cantonschule, Aarau.  
 Liepmann, Henry, Chem. Laborat. des Prof. Dr. Fittig, Strassburg i. E.  
 Lietzenmayer, Otto, Chem. Univers.-Laboratorium, Erlangen.  
 Limpach, Leonh., Apotheker (Chem. Univ.-Laboratorium) Würzburg.  
 Limpricht, Dr. H., Professor, Universität, Greifswald.  
 Lindt, Dr. Otto, Aarau.  
 Linnemann, Dr. E., Professor a. d. Univ., 5 Obstmarkt, Prag.  
 Lippmann, Dr. Ed., Schwindgasse 3, Wien IV.  
 List, Dr. E., Königl. Kreis-Gewerbeschule, Würzburg.



- List, Dr. K., Lehrer an der Provinzial-Gewerbe-Schule, Hagen.  
 Locher, Johann, Assistent am analyt. Labor. d. Polytechn., Zürich.  
 Loos, Dr. D. de, Leiden.  
 Lossen, Dr. W., Professor, Königsberg i. Pr.  
 Lössner, Dr. L., Apotheker, Leipzig.  
 Louis, Ernst, Schiffleutstaden 42, Strassburg i. E.  
 Losanitch, Sima M., Professor an der fürstlichen Hochschule, Belgrad.  
 Lubber, Heinrich, Lehramtsverweser, Gewerbeschule, Rothenburg o. T.  
 Luboldt, Dr. R., per Adr. Gehe & Co., Dresden.  
 Lucius, Dr. E., Fabrikbesitzer, Höchst a. M.  
 Luck, Dr. E., Höchst a. M.  
 Lucke, W., Chemiker, Mühlheim a. Rh.  
 Ludwig, Dr. E., Professor, Vorstand d. Laborat. f. angewandte med.  
 Chemie, K.K. allgem. Krankenhaus, Wien.  
 Lunge, Dr. Georg, Professor am Polytechnicum, Zürich.  
 Lussy, Dr. Robert, pr. Adr. Koechlin, Baumgarten & Co., Lörrach  
 in Baden.  
 Lütgens, Franz, Weende bei Göttingen.  
 Lvow, Michael, Assistent a. chem. Laborat. d. Univers., St. Petersburg.  
 Maag, R., Chemiker, Dielsdorf, Schweiz.  
 Macalpine, Dr. Th., Castlehead, Paisley (Schottland).  
 Mac Leod, Prof. Herbert, Coopers Hill near Staines (England).  
 Mackin, Falkland, 8 Hannoverstr., London W.  
 Mager, Ernst, Salzmannsche Apotheke, Esslingen.  
 Mählmann, Dr., Gross-Linteln in Hannover.  
 Maly, Dr. Rich., Professor, Vorstand d. Labor. f. allg. Chemie a. d.  
 Mann, Carl, Arnoldshöhe bei Cöln a. Rh. [Hochschule, Gratz.  
 Marck, Dr. W. von der, Hamm.  
 Markownikoff, W., Universitäts-Laboratorium, Moskau.  
 Märker, Prof. Dr., Halle a. S.  
 Marquardt, Dr. L., Handelschemiker, Hohe Bleichen 10, Hamburg.  
 Marquart, Dr. Paul, 5 Untere Carlstr., Cassel.  
 Martin, Ludwig, Arnoldische Zuckerfabrik, Gotha.  
 Martinoff, Alex., Woronzowische Str., Haus Chrustschoff, Moskau.  
 Marx, Dr. C., Professor am Polytechnicum, Stuttgart.  
 Marzell, J., Greenford Green Works, Harrow (Middlesex).  
 Manthner, Julius, Hegelgasse 8, Wien I.  
 Max, A., 31 Rue des Petites Ecuries, Paris.  
 Mayer, Carl, adr. Durand & Huguenin, Basel.  
 Mayrhofer, Jos., Assistent, K. K. techn. Hochschule, Graz, Steiermark.  
 Medicus, Dr. Ludwig, Chemisches Laboratorium, Würzburg.  
 Meer, Dr. Edm. ter, Uerdingen a. R.  
 Meissner, Anton, Olmütz (Mähren).  
 Meister, O., Chemiker, Thalweil bei Zürich.

- Melikoff, Assistent a. chem. Laborat. d. neurussisch. Univers., Odessa.  
 Mendelejeff, Professor D., Universität, Petersburg.  
 Mendelsohn, Dr. Benno, pr. Adr. W. Mendelsohn, Georgstr. 11,  
 Hannover.  
 Mendius, Dr. Otto, Ziegelhausen bei Heidelberg.  
 Menschutkin, Prof. N., Universität, St. Petersburg.  
 Meraboff, Ruben, Sololaki Nagornaja Ulitza, Tiflis.  
 Merck, Wilh., per Adr. E. Merck, Darmstadt.  
 Mertens, Dr. K., Leiden.  
 Mertens, Otto, cand. chem., Zerbst, Anhalt.  
 Mertens, P. von, Chemiker, Trzynietz bei Teschen.  
 Merz, Dr. V., Professor, Stadthaus Platz 17, Zürich.  
 Messel, Dr. Rud., Director der chem. Fabrik von Squire, Chapman  
 & Co., Silvertown, Victoria Docks, London E.  
 Meulen, Dr. B. van der, Sappemeer, Prov. Groningen.  
 Meusel, Dr. E., Weidenstr. 34, Breslau.  
 Meyer, G. Friedr., Zuckerfabrik, Moerbeke in Belgien.  
 Meyer, Dr. E., Köpenick.  
 Meyer, Dr. E. von, Privatdocent und Assistent am chem. Laborat.  
 des Prof. Kolbe, Waisenhausstr. 29, Leipzig.  
 Meyer, Dr. Richard, Chem. Laborat. d. Cantonschule, Chur, Schweiz.  
 Meyer, Herm., Lehrer a. d. Gewerbschule, Zweibrücken.  
 Meyer, Dr. V., Prof. a. Polytechnic, Oberer Hirschgraben 20, Zürich.  
 Meyer, Dr. Lothar, Professor, Chem. Laborat. d. Univers., Tübingen.  
 Meyeringh, Dr. W., Tiel, Holland.  
 Michaelis, Dr. A., Assistent am Polytechnicum, Carlsruhe.  
 Michler, Dr. W., Privat-Dozent, Polytechn., Zürich.  
 Mielck, Dr. Bertram, Hohenfelder Apotheke, b. d. Kuhmühle 2, Hamburg.  
 Miescher, Dr. F., Docent, Basel.  
 Miller, Dr. Wilh. v., Privatdoc. a. chem. Inst. d. Polytechn., München.  
 Miller, John, Sheffield Smelting Co., Sheffield.  
 Mitscherlich, Dr. A., Professor a. d. Forstakademie, Münden.  
 Mittelmann, stud. chem., Univers.-Laborat., Freiburg i. Br.  
 Mixer, Wm. G., New Haven, Conn., U. S. A.  
 Moldenhauer, Dr. A., Rheinstr. 7, Darmstadt.  
 Moldenhauer, C., Schneidwallgasse 10, Frankfurt a. M.  
 Moeller, Herm., stud. chem., Physiol. Institut, Leipzig.  
 Mollins, Dr. J. de, Maison Holden à Croix près Roubaix.  
 Mond, Ludw., Chemiker, Winington Hall, Northwich, Chester,  
 England.  
 Monnier, D., Professor d. physiol. Chemie, Universität, Genf.  
 Moore, Dr. Gideon E., Jersey City (New-Jersey), U. S. A.  
 Moritz, Dr. J., Geisenheim a. Rh.  
 Morgan, Dr. William, 20 Orange-Str., Swansea.

- Morgan, Thomas M., 118 Great Union Road, St. Helier, Jersey (England).
- Morris, James, Chem. Laboratorium, Tübingen.
- Morrison, Rob. M., University, Edinburgh.
- Moser, Jul., stud. chem., Univers.-Laboratorium, Freiburg i. Br.
- Moss, John, 41 Stansfield Road, Stockwell, London SW.
- Mösslinger, Carl, adr. C. Courtois & Co., Mülhausen (Elsass).
- Mück, Dr. F., Chemiker, Bochum.
- Müller, G., Wiennenden bei Stuttgart.
- Müller, Dr. H., F. R. S., 110 Bunhill Row, London E. C.
- Müller, Dr. Friedr. C. G., Lehrer a. d. Realschule I. Ordn., Osnabrück.
- Müller, H., Apotheker, Hersfeld.
- Müller, Dr. Max, Ostra-Allee 10 II., Dresden.
- Müller, Dr. R., an der Kreuzkirche 2 II., Dresden.
- Münzing, Albert, Fabrikbesitzer, Heilbronn.
- Murdoch, John, 28 Jermyn Street, London.
- Mutschler, Dr. L., Landw. Versuchs-Station, Münster i. W.
- Mylius, Dr. E., Freiberg in Sachsen.
- Mylius, A., adr. J. R. Geigy, Basel.
- Nagel, Dr. R., Elbing.
- Nägeli, Dr. Walter, Augustenstr. 8, München.
- Napier, A. S., Alderley Edge near Manchester.
- Nasse, Dr. med., Professor a. d. Universität Halle a. S.
- Naumann, Dr. A., Professor, Universität Giessen.
- Nencki, Dr. M., Professor a. d. Universität Bern.
- Nendtwich, Dr. C. M., Professor, 3 Baadgasse, Pest.
- Nettl, Anton S., technisches Institut, Frankenberg (Sachsen).
- Neubauer, Dr. C., Professor, Wiesbaden.
- Neugebauer, Dr. Alfons, Chemiker, Zuckerfabrik Concordia, Brieg.
- Neuhöffer, Dr. Georg, Poppelsdorfer Allee 94, Bonn.
- Nevole, Dr. Milan, Smečkagasse 9, Prag.
- Niederist, Gust., Assistent, Chem. Univers.-Laborat., Wien.
- Niederstadt, Dr. B., beeidigt. Handels-Chemiker, Admiralitätsstr. 21, Hamburg.
- Nienhaus, Casimir, Löwen-Apotheke, Greifengasse 18, Basel.
- Nietzki, Dr. R., Univers.-Laborat., Leiden.
- Nietzsche, Dr. Albr., per Adr. L. Böhler & Sohn, Plauen i. V.
- Nilson, Dr. L. F., Professor, Upsala.
- Nölting, Dr. Emil, pr. Adr. Monnet & Co., La Plaine près Genève.
- Norblad, Dr. J. A., Chemiker der Porzellan-Fabrik Rörstrand, Stockholm.
- Norton, Dr. Th. H., 54 Rue d'Assas, Paris.
- Obach, Dr. Eugen, Telegraph Works of Siemens Bro's, Woolwich.
- Odendall, Dr. Gottfr., Casinostr. 6, Cöln a. R.

- Odling, Walter, care of Bass's Brewery, Burton on Trent.  
 Oehler, Eduard, Firma K. Oehler, Offenbach a. M.  
 Oeser, Dr. Adolph, per Adr. Oesterr. Alizarinfabrik, Gesellschaft  
 Pzibram & Co., Königsberg bei Eger in Böhmen.  
 Olshausen, Dr. O., Bayerische Farbenfabrik, Barmen.  
 Oppeln Bronikowsky, v., Zuckerfabrik Iwankow bei Zyтомir,  
 Gouv. Volhynien.  
 Oppenheim, Franz, 25 Meckenheimerstr., Bonn.  
 Oppler, Dr. Th., Nürnberg.  
 Oriowsky, Anton, Assistent a. landw. Institut, Nowa Alexandria,  
 Gouvern. Lublin.  
 Oser, Dr. Joh., Professor, Techn. Hochschule, Wien.  
 Ossikowszky, Dr. Josef, Professor, Univers., Klausenburg (Ungarn).  
 Osten, Dr. Alfred, Leopoldshall bei Staassfurt.  
 Osterland, Dr. C., Salzbergen i. Hannover.  
 Ostermann, C., Fabrikdirector, Breitegasse 41, Prag.  
 Ostermeyer, Dr. E., Lörrach i. Baden.  
 O'Sullivan, Cornelius Patrik, Burton on Trent.  
 Ott, Ad., Assistent, Weihenstephan bei Freising.  
 Ottmann, J., Lehrer an der gewerblichen Fortbildungsschule in  
 Rosenheim.  
 Otto, Rob., Gunzenbach 11, Baden-Baden.  
 Otto, Dr. R., Professor, Braunschweig.  
 Otto, Dr. W., Lindenau bei Leipzig.  
 Oudemans, Dr., Prof. am Polytechnicum, Delft, Holland.  
 Overbeck, Dr. O., Dortmund.  
 Pabst, A., Laboratoire de l'école de médecine, Paris.  
 Pagenstecher, Alexand., Chem. Institut, Strassburg i. E.  
 Palm, Dr. Fr., Glacia 47 I, Graz.  
 Pannes, Michael, bei Geberts, Poppelsdorf, Bonn.  
 Panum, Dr., Professor an der Universität, Kopenhagen.  
 Passavant, C., Chem. Laborat. d. Polytechnicum, München.  
 Pattison Muir, M. M., Caius Colledge, Cambridge, Engl.  
 Paul, Dr. L., Assistent am Laborat. der Gewerbeschule, Elberfeld.  
 Pauli, W., Stud. chem., Univers.-Laborat., Göttingen  
 Pauli, Dr. Th., Director d. chem. Fabrik, Rheinau bei Mannheim.  
 Pauly, Dr. C., Assistent am Polytechnicum, Braunschweig.  
 Pauly, Dr. Max, Zuckerfabrik, Wasserleben.  
 Pavloff, Demetrius, Chem. Laborat. d. Univers., St. Petersburg.  
 Pawlowsky, Dr. M. v., Lehrer d. höh. Realschule, Bjalostok, Gouv.  
 Grodno.  
 Paykull, S. W., Jordborningsbolaget, Stockholm.  
 Pazschke, Dr. F. O., in Firma Schlimpert & Co., Leipzig.  
 Pebal, Dr. Leop., Professor d. Chemie a. d. Universität, Gratz.

- Pedler, Al., Professor of Chemistry, Presidency College, Calcutta E. I.  
 Peitzsch, Dr. B., Chem. Fabrik, Griesheim bei Frankfurt a. M.  
 Perger, H., Ritter von, Professor a. d. Staatsgewerbeschule, Brünn.  
 Perkin, W. H., Fabrikbesitzer, Harrow (England).  
 Perrenoud, Paul, Staats-Apotheke, Bern.  
 Peters, Th., Fabrikbesitzer, Chemnitz.  
 Petersen, Dr. Th., Frankfurt a. M.  
 Petrieff, W., Techn. Laborat. d. Univers., Odessa.  
 Pettersson, Dr. Otto, Docent a. d. Universität, Upsala.  
 Pfaundler, L., Professor der Physik, Innsbruck.  
 Pfeifer, Dr. Herm., Freiburg i. Br.  
 Pfeiffer, R., Ettlingen i. Baden.  
 Pfuhl, Fritz, Realschullehrer, Rawitsch.  
 Philips, Leonard, 4 Savage Gardens, London E. C.  
 Piccard, Professor J., Basel.  
 Pick, Dr. Siegm., Fichtegasse 2, Wien I.  
 Pieschel, Dr. F., Zuckerfabrik, Roitzsch bei Halle a. S.  
 Pieverling, Dr. Lud. v., Maximilians Apotheke, Glückstr. 1, München.  
 Pike, Dr. W. H., 4 The Grove, Highgate, London N.  
 Pitman, S. Minot, College Hill near Boston, Mass., U. S. A.  
 Plaskuda, Dr. H., Paradies-Apotheke, Cöln a. Rh.  
 Plath, H., (Chem. Fabrik Lindenhoff, C. Weyl) Mannheim.  
 Poleck, Professor, Breslau.  
 Polenske, Dr. Ed., care of Mc. Kesson & Robbins, 91 Fultonstr.,  
 Polstorf, A., Apotheker, Creuznach. [New-York.  
 Popoff, Prof., Chem. Laboratorium der Universität, Warschau.  
 Portius, Dr. Karl, Lehrer a. d. landw. Lehranstalt, Hohenwestedt,  
 Post, Dr. Jul., Universitäts-Laboratorium, Göttingen. [Holstein.  
 Precht, Dr. Heinr., Chemiker beim Kali- und Steinsalz-Bergwerk,  
 Neu-Stassfurt bei Stassfurt.  
 Preibisch, Dr. Reinhard, Reichenau bei Zittau.  
 Prevost, Dr. E. W., The Museum, Oxford.  
 Preyer, Dr. W., Professor, Universität, Jena.  
 Pribram, Dr. Richard, Professor, Chem. Laboratorium d. Universität,  
 Czernowitz a. P.  
 Price, John Alfr. Parry, Wheatstr., Brecon, England.  
 Prinzhorn, A., Chemiker, Continental Caoutchouk- u. Guttapercha-  
 Priwoznik, Dr. E., Heumarkt 1, Wien. [Co., Hannover.  
 Purgold, Dr. Th. von, Fürstatackaja 52, St. Petersburg.  
 Putz, Dr. H., Rector d. Kreisgewerbeschule, Passau.  
 Raab, Dr. Alfred, Wetzlar.  
 Rabe, Dr. H., Eilbeckerweg 205, Hamburg.  
 Rad, Dr. von, Maximilianstr. 36 B., Augsburg.  
 Rademacher, Fabrikbesitzer, Carolinenthal bei Prag.

- Radziszewsky, Dr. Br., Prof., Universität, Lemberg. [Mähren.]  
 Raimann, E., Professor an der Landes-Ober-Realschule, Kremsier,  
 Ramsay, Dr. Will., 11 Ashton Terrace, Dowanhill, Glasgow.  
 Rath, Dr. G. vom, Lauersfort bei Crefeld.  
 Rathke, Dr. B., Professor, Gr. Wallstr. 2, Halle a. S.  
 Rauch, Dr. Otto, pr. Adr. Renard, Villet & Bunand, Cité Lafayette,  
 Raumer, Ernst v., Universitäts-Laboratorium, Erlangen. [Lyon.]  
 Raymann, Bohuslav, Hauptstr. 65, Karolinenthal, Prag.  
 Rechenberg, C. von, stud. chem., Sternwartenstr. 37 IV, Leipzig.  
 Reichardt, Dr. E., Professor, Jena.  
 Reichardt, Dr. H., Dessau.  
 Reimer, Dr. K., Holzminden.  
 Reineke, J., cand. chem., Schumannstr. 5, Bonn.  
 Reinhart, Th., Préparateur de chimie à l'academie, Neuchâtel.  
 Reissig, Dr. Th., Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen.  
 Rellstab, Dr., Kaiserl. Marineschule, Muhlusstr. 93, Kiel.  
 Remelé, Dr. A., Prof., Eberswalde.  
 Remmers, Dr. Ludw., Hildesheim.  
 Remsen, Dr. Ira, Prof., Johns Hopkins University, Baltimore, Md.  
 Renesse, Dr. J. J. van, Wageningen, Holland.  
 Retschy, Dr. G., Ilten bei Lehrte.  
 Retschy, Dr. Herm., adr. Stackmann & Retschy, Lehrte (Hannover).  
 Rettberg, Apotheker, Gr. Schnees bei Friedberg bei Göttingen.  
 Reverdin, Fr., chez Mrs. Monnet & Co., La Plaine près Genève.  
 Reyhler, Albert, St. Nicolas, Prov. Flandern (Belgien).  
 Reymann, Dr. Siegbert, pr. Adr. Rittmeister Reymann, Oppeln.  
 Rhen, Ferd., Professor an der Industrieschule, Kaiserslautern.  
 Rhodius, G., Fabrikbesitzer, Linz a. Rhein.  
 Richter, K., Chem. Laboratorium d. Polytechnicum, München.  
 Richter, V. von, Professor, Zwingerplatz 3, Breslau.  
 Riemerschmid, H., Maximilianstr. 37, München.  
 Riese, Dr. F., Kutenhofweg 23, Frankfurt a. M.  
 Riess, Dr. Joh., Augustinergasse 13, Heidelberg.  
 Rietschel, Georg, Chemiker, Alaunstr. 82 I, Dresden.  
 Riggs, G. W., Care of Professor W. B. Potter, Washington University,  
 St. Louis, Mo., U. St. A.  
 Rik, Gusztáv, Dr., Assist. am Chem. Laboratorium, Landstr., Pesth.  
 Rilliet, Albert, Genf.  
 Rimbach, Dr. E., Apotheker, Jülich.  
 Rinne, Dr. A., Fabrikstr. 26, Ruhrort.  
 Rising, Dr. W. B., University of Calif., Berkeley, Alameda Co., Calif.  
 Rittershausen, Dr. Aug., Apotheker, Herborn, Nassau.  
 Ritthausen, Dr. H., Prof., Tragheim. Kirchenstr. 77, Königsberg i. Pr.  
 Robbins, C. A., 91 Fultonstr., New-York.

- Roderburg, Dr. Fritz, pr. Adr. J. Roderburg & Co., 252 Rue de Bruxelles, Löwen, Belgien.
- Roemer, Dr. Herm., care of Dr. Schunk's Laboratory, Kersall near Manchester.
- Roemer, Dr. Peter, Alizarin-Fabrik von C. Neuhaus, Stockmannsmühle, Elberfeld.
- Roesch, Dr. Ludwig, Türkenstr. 41 II links, München.
- Roessler, H., Schneidwallgasse 10, Frankfurt a. M.
- Roethlingshöfer, Carl, Drozdow bei Czerhowitz (Böhmen).
- Rogge, Chemiker, per Adr. K. Oehler, Offenbach a. M.
- Rohde, Dr. W., Eldena i. Pomn.
- Rohn, Dr. Wilh., Landw. Versuchs-Station, Darmstadt.
- Rommelaere, Léonce, Professor am Musée de l'Industrie, 44 Rue de Namur, Brüssel.
- Roos, Dr. P. F. van Hamel, 146 Spuistr., Amsterdam.
- Roscoe, Dr. H. E., Professor, (F. R. S.) Owens-College, Manchester.
- Rose, Dr. A., Fabrikdirector, Schöningen bei Braunschweig.
- Rose, Dr. F., Prof., Fegergasse 3, Strassburg (Elsass).
- Rose, Dr. H., per Adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.
- Rosenthal, Dr. G., 7 Jeffries Square, St. Maryaxe, London E. C.
- Rosenthal, Dr. J., Professor, Erlangen.
- Rossam, A. van, Adler-Apotheke, Paderboru.
- Rost, Dr. Adalbert, Lehrer d. Chemie a. d. höh. K. Gewerbeschule, Königsthor 1, Cassel.
- Rotering, Dr. Ferd., Apotheker, Kempen, Reg.-Bez. Düsseldorf.
- Rothe, C. E., Chemiker, bei Th. Peters in Chemnitz.
- Rother, Dr. Paul, per Adr. Capelle & Gätschenberger, Fürth.
- Rotmann jun., N., Burgsteinfurt i. Westf.
- Rücker, Dr. August, Gross-Umstadt i. Hessen.
- Rügheimer, Dr. Leopold, Fleethörn 38, Kiel.
- Rudnew, Dr. Woldemar, Chem. Labor. d. kaiserl. Univ., St. Petersburg.
- Rudolph, Dr. Christian, Besselstr. 3, Königsberg i. P.
- Rump, Ch., Chemiker, Hannover.
- Rumpf, Dr. G., Koselstr. 10, Frankfurt a. M.
- Rundspaden, Dr., Hameln an der Weser.
- Ruoff, D. Georg, Niedenau 48, Frankfurt a. M.
- Russel, Dr. W. J., Professor, F. R. S., 34 Upper Hamilton Terrace, St. Johns Wood, London.
- Rytel, Cesar, Chemiker d. Rüben-Zuckerfabrik, Orszew bei Ruda-Guzowska, Eisenbahn-Station.
- Sabanejeff, Alex. von, Universitäts-Laboratorium, Moskau.
- Sachsse, Dr. Robert, Privat-Dozent der Agriculturchemie an der Universität, Löhrs-Platz 1, Leipzig.
- Sachtleben, Rud., Univ.-Laborat., Halle a. S.

- Sadtler, Prof. S. P., University of Penns., Philadelphia, Pa., U.S.A.  
 Saligny, A. de, Strada Scaunele 21, Bukarest.  
 Salkowski, Dr. H., Domstr. 19, Königsberg.  
 Salomon, Dr. F., Chem. techn. Laborat. d. Polytechn., Braunschweig.  
 Salter, Mortyn J., 112 Forestroad, Dalston, London.  
 Santos e Silva, J. dos, Universitäts-Laborat., Coimbra (Portugal).  
 Saur, Dr. Richard, Flamersheim, Reg.-Bez. Cöln.  
 Saytzeff, Alex., Prof. d. Chemie an d. Univer., Kasan.  
 Saytzeff, Mich., in Kasan.  
 Schaal, Dr. Eug., Paulinenstr. 61 b. III, Stuttgart.  
 Schacherl, G., Assistent a. Univ.-Laborat., Graz.  
 Schade, Dr. H., Schulgutstr. 3 pt. rechts, Dresden.  
 Schaer, Dr. Ed., Docent, Zürich.  
 Schäfer, Dr., Laborat. von F. Richter, Lille.  
 Schaffner, M., Fabrikdirector, Aussig (Böhmen).  
 Schäuffelen, Dr. A., Maximilianstr. 41/2, München.  
 Schdanoff, Eug., Chem. Laborat. der Universität, St. Petersburg.  
 Scheele, Dr. E., Polytechnicum, Aachen.  
 Scheffer, J. D. R., Sappemeer, Holland.  
 Scheffer, Dr. G., Ultramarinfabrik, Pfungstadt bei Darmstadt.  
 Scheid, Dr. Max, Univer.-Laboratorium, Freiburg i. Br.  
 Scheiding, Dr. F., Sülzfeld bei Fallersleben.  
 Schenkel, Dr. Jul., Dir. d. chem. Fabrik Eisenbüttel, Braunschweig.  
 Schertel, Dr. A., Freiberg, Sachsen. [Zürich.  
 Scheure, Hugo, pr. Adr. Frau Gugolz-Schreizer, 227 Oberstrass bei  
 Schickendanz, Prof. Fried., Hüttenwerk Pilliade, Argent. Republik.  
 Schiel, Dr. J., Baden-Baden.  
 Schiele, Dr. L., Jena.  
 Schiff, Felix, p. Adr. M. Schiff, Neckarstr. 1, Darmstadt. [Turin.  
 Schiff, Dr. Hugo, Professor, Laboratorio di Chimica dell' Università,  
 Schiff, Dr. Rob., Istituto chimico dell' università, Via Panisperna, Rom.  
 Schiller, Rud., Versuchs-Station Dahme bei Jüterbogk.  
 Schilling, Dr. N. H., Director d. Gasanstalt, München.  
 Schleisner, Axel, Ryesgade 125 a, Kopenhagen.  
 Schlieper, Ad., Fabrikbesitzer, Elberfeld.  
 Schlieper, G., jun., Fabrikbesitzer, Elberfeld.  
 Schlumberger, Albert, 26 Rue Bergère, Paris.  
 Schmid, Heinr., Assist. a. d. Schule f. industr. Chemie, Mülhausen i. E.  
 Schmidt, Ed., Apotheker, Vernex-Montreux, Schweiz.  
 Schmidt, Dr. Carl, Prof., Chem. Labor. d. Universität, Dorpat.  
 Schmidt, Dr. E., Universitäts-Laboratorium, Halle a. S.  
 Schmidt, Dr. O., Professor an der Thierarzneischule, Stuttgart.  
 Schmidt, Thorwald, pr. Adr. Chemiske Fabrikker, Aalborg i. Dänemark.  
 Schmitt, Dr. R., Professor, Polytechnicum, Dresden.



- Schmitz, Dr. A., pr. Adr. A. Weyermann Söhne, Leichlingen b. Cöln.  
 Schmitz, Dr. Hubert J., Ingham University, Leroy, New-York.  
 Schmöger, Dr. M., Assist. a. agric.-chem. Laborat. d. Univers. Göttingen.  
 Schmuziger, Dr. F., „Zum Seegarten“, Stäfa, Canton Zürich.  
 Schneider, Dr. W. von, Maksimilianowskaja - Str., Haus Merz,  
 Schnell, A., Burgdorf, Schweiz. [St. Petersburg.  
 Schöller, Caesar, per Adr. Rud. Schöller, Zürich.  
 Schöller, F., jun., Fabrikbesitzer, Elberfeld.  
 Schöne, Dr. Emil, Professor d. Chemie a. d. landw. Akademie Petrowskoje-Rasnmowskoje bei Moscau.  
 Schorm, Dr. J., Fabrikbesitzer, Wien.  
 Schrader, Ernst, Stud. phil., Königsstr. 80, Königsberg i. Pr.  
 Schraube, Dr. C., Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen.  
 Schrauf, Prof. d. Mineralogie, Universität, Wien.  
 Schreder, Dr. J., Comédiengasse 1, Wien II.  
 Schreiber, Dr. G., Schlebusch i. Rheinpr. [Lehranstalt, Chemnitz.  
 Schreiber, Dr. Gerh., Lehrer der Chemie an der öffentl. Handels-  
 Schreiner, Dr. Ph., Triesdorf bei Ansbach.  
 Schreurs, H. J. H., Nieuwe Ryn, Leiden.  
 Schröder, Adolph, Stud. chem., Groner Chaussée 6, Göttingen.  
 Schrohe, Dr. A., Schmiedegasse 379, Freiberg i. Sachs.  
 Schröter, Hugo, Fabrik von Dr. Th. Schuchardt, Görlitz.  
 Schuchardt, Dr. Th., Fabrikbesitzer, Görlitz.  
 Schuhmacher, Dr. Emil, Schwanenplatz 307, Luzern.  
 Schumann, Dr. Otto, Neckarstr. A9, Tübingen.  
 Schukowsky, Dr. A., Pharmaceut. Laborat. d. Univ. Moskau.  
 Schulte, Dr. E., in Firma Dr. L. C. Marquardt, Bonn.  
 Schultz, Dr. G., Chem. Institut im Akademiegebäude, Strassburg i. E.  
 Schultz, Dr. Rich., Fürstenstr. 13, Stassfurt.  
 Schultz, Dr. H., Magdeburg.  
 Schultz, Dr. Jul., Braunschweig.  
 Schulze, Dr. Ernst, Professor am Polytechnicum, Zürich.  
 Schulze, Otto, stud. chem., Klingenthorstr. 1 I, Heidelberg.  
 Schunk, Dr. E., Kersall near Manchester.  
 Schwanert, Professor H., Greifswald.  
 Schwarze, Dr. Felix v., Chem. Laborat. d. Kgl. Polytechn., Dresden.  
 Schwarzenbach, Dr. Val., Professor a. d. Universität, Bern.  
 Schwengers, F., Chemiker, Uerdingen a. Rhein.  
 Schwöder, H., Chemiker für die Graf von Stockau'sche Herrschaft,  
 Napagedl, via Prerau in Mähren.  
 Seelig, E., Heilbronn in Württemberg.  
 Seippel, Dr. C., Alleestr. 70, Barmen.  
 Semper, Dr. Aug., 17 Patshall Road, Kentish Town, London NW.  
 Sendtner, Dr. R., Ludwigstr. 2 II, München.

- Senfter, Dr. Rich., Oppenheim a. Rhein.  
 Senhofer, Dr. C., Professor, Innsbruck.  
 Seybel, Paul, Liesing bei Wien.  
 Seyberth, Dr. Herm., per Adr. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.  
 Seyferth, Dr. A., Director der Zuckerraffinerie, Braunschweig.  
 Shadwell, John, Poppelsdorf. Allee 94, Bonn.  
 Sicherer, J. C. L., Hofspül (v. Gaalen), 'S. Gravenhage (Holland).  
 Sieber, Dr., Chemiker, Barmen.  
 Siegfried, Dr. L., per Adr. H. & E. Albert, Biebrich a. Rh.  
 Siegle, G., Fabrikbesitzer, Stuttgart.  
 Siegwart, Ed., Chemiker der Fabrik zu Schweizerhalle bei Basel.  
 Siermann, Dr., E., Pommerensdorf bei Stettin.  
 Siewert, Dr. Max, Prof., Director der landw. Versuchs-Station Poggenpühl 10, Danzig.  
 Sigel, Dr. Otto, Charlottenstr. 19, Stuttgart.  
 Silber, Paul, Chem. Laborator. des Polytechnicum, München.  
 Silva, R. D., rue monsieur le Prince 33, Paris.  
 Sintenis, Dr., adr. F. Bayer & Co., Elberfeld.  
 Sipöcz, Ludwig, Assistent am Laboratorium des Professor Ludwig, K.K. allgem. Krankenhaus, Wien.  
 Skraup, Dr. Zdenko, Assistent am Univers.-Laborat., Wien IX.  
 Smith, Harry John, Univers.-Laborat., Waisenhausstr., Leipzig.  
 Smith, Dr. Angus, F. R. S., Manchester.  
 Smith, Watson, Universitäts-Laboratorium, Heidelberg.  
 Smith, Dr. W. French, Somerville Station, corn. Somerville Ave & Bowstr., Boston, Mass.  
 Smyth, Geo A., University of Vermt, Box 115, Burlington, Vermont.  
 Sommaruga, Dr. E. Frhr. von, Wien.  
 Sostmann, E., Zuckerfabrik, Minsleben bei Wernigerode.  
 Southworth, M. S., Williamstown, Mass.  
 Souza, A. Ennes de, Peterstr. 76, Freiberg in Sachsen.  
 Specht, C., Fabrikant, Langegasse 736, Prag.  
 Spencer, J. H., Chem. Laboratorium d. Polytechnicum, München.  
 Spiegelberg, Ludw., Apotheker, Langefuhrstr. 40, Greifswald.  
 Spiess, Ernst, Lehrer an der Kreisgewerbeschule, Nürnberg.  
 Spiller, John, 2 St. Marys Road, Canonbury, London N.  
 Spiller, Will., 9 Fenchurchstr., London.  
 Spindler, Dr. H., Assistent a. landw.-phys. Institut, Lindenau-Leipzig.  
 Spitzer, Dr. F. V., Maximilianplatz 12, Wien IX.  
 Spring, Walter, 32 Rue Beckmann, Lüttich.  
 Städel, Dr. W., Professor, Münzgasse, Tübingen.  
 Stahl, Dr. C., Tacony Chemical Works, Bridesburg, Philadelphia Pa.  
 Stahlschmidt, Professor, Polytechnicum, Aachen.  
 Stecher, R., Apotheker, Stade (Hannover).

- Steimmig, G., Dirigent der Zuckerfabrik, Bahrendorf bei Langenweddingen.
- Stein, Siegfried, Kaufmann, Clemensstr. 4, Bonn.
- Steiner, Dr. A., Chem. Laboratorium, Leutschau, Ob. Ungarn.
- Steiner, Dr. A., Residenzstr. 23 III, München.
- Stelzer, Dr. W., Zuckerfabrik, Nörten bei Göttingen.
- Stern, Dr. Bernh., Zuckerfabrik, Bennigsen bei Hannover.
- Sthamer, Dr. B., Fabrikbesitzer, Schulstr. 1, Hamburg.
- Stillman, John M., University of Californien, Oakland, Californien.
- Stohmann, Professor F., Universität, Leipzig.
- Stölzel, Professor C., Polytechnicum, München.
- Storck, F., Chemiker, Cattun-Manufactur, Prag-Smichow.
- Strakosch, Dr. J., Zuckerfabrik, Hohenau bei Lundenburg i. Mähren.
- Strauss, Dr. Jul., Lehrer an der Handelsschule, Nürnberg.
- Strokirk, C. G., Ingenieur, Agric.-chem. Versuchs-Station, Skara, Schweden.
- Stroof, J., Technischer Director der chem. Fabrik, Griesheim bei Frankfurt a. M.
- Struve, Oscar, stud. chem., Univ.-Laborat., 41 Fleethörn, Kiel.
- Struve, H., Tiflis.
- Stuart, Prof. A. P. S., Lincoln, Nebraska. U. S. A.
- Stüber, Dr. O., Königstr. 14, Stuttgart.
- Stückenberg, Dr. K., Chem. Universitäts-Laboratorium, Erlangen.
- Stutzer, Dr. A., Landw. Versuchs-Station, Bonn.
- Suchsland, R., Swansea (England).
- Suida, Dr. Wilh., Arcisstr. 1, München.
- Sulzer, R., Apotheker, Winterthur, Schweiz.
- Swarts, Professor Th., Universität, Gent.
- Symons, Dr. R., Fabbrica Lombarda di Prodotti Chimici, Milano.
- Szembek, Georg Graf von, Batorystr., Gebhardts Haus, Krakau.
- Tappeiner, Dr. H., Assistent am Patholog. Institut, München.
- Tawildarow, Dr. Nicol., technolog. Institut, St. Petersburg.
- Telle, Apotheker, Leipzig.
- Than, Dr. C. von, Prof., Universitäts-Laborat., Landstr. 42, Pesth.
- Thiel, Dr. C. E., Prof. der Chemie, 44 Heinrichsstr., Darmstadt.
- Thomson, John S., 8 So. Graystr., Newington, Edinburgh.
- Thomson, John Millar, Kings College, London WC.
- Thomson, George C., Chem. Institut, Strassburg i. E.
- Thorne, Leon. Temple, Elephantengasse 20, Würzburg.
- Thörner, Dr. Wilh., Assistent, Univ.-Laborat., Marburg i. H.
- Thorp, Will., 39 Sandringham Road, Kingsland, London E.
- Tibiriçá-Piratininga, Jorge, Friedhofgasse 6, Zürich.
- Tiegs, P., Apotheker, Regenwalde (Pommern).
- Tilden, Dr. W. A., Ite College, Clifton near Bristol, England.

- Tillmanns, Dr. C., Fabrikbesitzer, Crefeld.  
 Tjaden Moddermann, Dr. R. S., Prof. a. d. Univ., Groningen.  
 Toeigl, Johann, Apotheker, Spalata.  
 Tollens, Dr. B., Professor am Agricult.-chem. Laboratorium der  
 Univers., Göttingen.  
 Topf, Gust., Assist. im techn. Laborat. der landw. Akademie, Hohen-  
 heim bei Stuttgart.  
 Topp, Dr. Hermann, Chem. Fabrik Heiligensee bei Hennigsdorf, Reg.-  
 Traube, Dr. Moritz, Junkerstr. 7, Breslau. [Bez. Potsdam.  
 Trautmann, V., Ingenieur, Baier. Rheinpfalz.  
 Treadwell, F. P., Univ.-Laborat, Heidelberg.  
 Treumann, Dr. J., Kramerstr. 18, Hannover.  
 Trommsdorff, Dr. H., Fabrikbesitzer, Erfurt.  
 Tschermak, Dr. G., Director d. KK. Hof-Mineralien-Cabinets, Wien.  
 Tscherniak, Dr. S., 1 Place de la Croix Rouge, Paris.  
 Tuba, L. von, Prof. a. d. landwirth. Akademie zu Klausenburg (Ungarn).  
 Tuschmidt, Dr. C., Prof., Ennenda bei Glarus.  
 Tust, E., Chemiker (F. Bayer's Alizarinfabrik), Elberfeld.  
 Typke, Paul Geo W., 3 Wimpolestr., Cavendish Square, London W.  
 Ulbricht, Dr. R., Prof., Landwirthsch. Lehranstalt, Ungar. Altenburg.  
 Umlauf, Wenzel, Plan bei Marienbad in Böhmen.  
 Upmann, Dr. J., Oestrich a. Rh.  
 Uppenkamp, Dr. Jul., Grevenbrück bei Siegen i. Westf.  
 Urbanis, Silvio, Chemiker, Triest.  
 Urech, Dr. F., Assistent a. d. polytechn. Schule, Stuttgart.  
 Urich, Dr. A., Poln. Neukirch bei Ratibor.  
 Valentin, Will., School of Science, South-Kensington, London.  
 Viefhaus, A., Techniker, adr. J. C. Dunklenberg, Elberfeld.  
 Vierthaler, Aug., Prof. a. d. Akademie f. Handel u. Nautik, Triest.  
 Virchow, Carl, Chem. Universitäts-Laboratorium, Bonn.  
 Vital, Dr. J., Brunnengarten, Chur.  
 Voerkel, Rudolph, Fabrikbesitzer, Werther bei Bielefeld.  
 Vogel, Professor A., Jägerstr. 7, München.  
 Vogt, G., Ingénieur, 14 Rue de Rivoli, Paris.  
 Vohl, Dr. Herm., chem.-technisches Laboratorium, Cöln.  
 Voigt, O., Chemiker, Farbenfabrik, Neuwerk bei Oelze.  
 Voigt, Dr., Director der Paraffin- u. Mineralölfabrik Gerstewitz bei  
 Weissenfels.  
 Voigtländer-Tetzner, Emil, Schweizerthal bei Burgstädt i. Sachsen.  
 Voit, Dr. C., Professor, Universität, München.  
 Volhard, Dr. J., Professor, Universität, München.  
 Völker, Professor A., F. R. S., 39 Argyle Road, Kensington, London.  
 Vorbach, Emil, Hüttenmeister d. Prager Eisenindustrie-Gesellschaft,  
 Kladno, Böhmen.

- Vormbaum, F., per Adr. J. W. Weiler & Co., Ehrenfeld bei Cöln.  
 Vortmann, G., Chemiker, Adamgasse 8 II, Wien III.  
 Voss, Dr. Ad. de, Chemiker, Fresenburg per Oldesloe in Holstein.  
 Wachendorf, Dr. Carl, Meckenheimerstr. 47, Bonn.  
 Wagner, Gust., Amalienstr. 81, Carlsruhe.  
 Wagner, Dr. E., Pesth.  
 Wagner, Geo., Chem. Laborat. d. Universität, St. Petersburg.  
 Wagner, Paul, 27 Heinrichstr., Cöthen.  
 Wagner, Dr. R., Hohe Str. 4, Stuttgart.  
 Wagner, W., Apotheker, Alter Markt 36, Frankfurt a. M.  
 Wahl, Emil, Assistent am Universitäts-Laboratorium, Zürich.  
 Wald, Heinrich, Practisant a. K. K. Haupt-Münz-Amt, Wien.  
 Waldschmidt, Dr. Ernst, Wildungen i. Fürstenth. Waldeck.  
 Waldstein, Dr. Martin E., 545 Broadway, New-York.  
 Waldthausen, Adolf, Villa Sonnenburg, Wesseling bei Cöln.  
 Walker, J. Fr., M. A., Sidney College, Cambridge, England.  
 Wallace, Shippen, Burlington, New-Jersey, U. S. A.  
 Wallach, Dr. Otto, Professor. Univ.-Laborat., Bonn.  
 Waller, Prof. Elwyn, School of Mines, New York.  
 Walz, Dr. Isidor, P. O. Box 1396, New-York.  
 Wanstratt, Dr. R., Marnixkade Q. Q. 7, Amsterdam.  
 Warder, R. B., Cincinnati, Ohio, U. S. A.  
 Warnecke, Dr. Georg, Hof-Apotheke, Hannover.  
 Wartha, Vinc., Professor der Chemie, Buda-Pesth.  
 Wasserfuhr, Emil, Chemiker, Eisingraben bei Barmen.  
 Wassermann, Dr. Max, 39 Rue des Ecoles, Paris.  
 Watt, Alex., care of Mess. Macfie & Sons, 34 Moorfields, Liverpool.  
 Weddige, Dr. A., Privatdocent u. Assistent am Univ.-Lab. Leipzig.  
 Weigelt, Dr. Curt, Dir. d. landw. Vers.-Station, Räfach, Oberels.  
 Weil, Fr., Ing. des arts et manuf., Rue des Petites Ecuries No. 13, Paris.  
 Weiler, Dr. Julius, per Adr. J. W. Weiler & Co., Cöln.  
 Wein, Dr. Ernst, Assistent d. landw. Versuchs-Station, Louisestr. 46,  
 Weinmann, Joh., Chemiker, St. Ludwig b. Mülhausen i. E. [München.  
 Weirich, Julius, Chemiker bei Aug. Schumann, Lingolsheim bei Straas-  
 Weith, Dr. W., Prof., Universität, Zürich. [burg i. E.  
 Welde, H., Stud., Ritterstr. 45 II, Leipzig.  
 Welkow, Dr. A., Professor a. d. Universität, Agram.  
 Wenghöffer, Ludw., chem. phys. Laborat. d. Prof. Wiedemann, Leipzig.  
 Weppen, Dr. Herm., Blankenburg a. Harz.  
 Weselsky, Dr. Ph., Professor am Polytechnicum, Wien.  
 Weskott, Friedrich, 116a Königs-Str., Elberfeld.  
 West, Dr. Paul, Verein. Chem. Fabriken, Leopoldshall bei Stassfurt.  
 Wibel, Dr. Ferd., Hamburg. [Hamburg.  
 Wiebel, Dr. Karl, Prof. der Chemie am akadem. Gymnasium, Domstr. 5,

- Widmann, E., Assistent, Polytechnicum, München.
- Wiegand, Dr. Fr., 211 Billhoerner Roehrend, Hamburg.
- Wieser, Heinrich, Favoritenstr. 2, Wien IV.
- Wiesinger, Dr. H., Assistent, Chem. Laboratorium, Göttingen.
- Wigmann, L. W. Th., Universitäts-Laboratorium, Leiden.
- Wilde, de, Professeur de l'école militaire, Brüssel.
- Wilhelmi, Dr. F., Reudnitz bei Leipzig.
- Willgerodt, Dr. C., Privat-Docent, Freiburg i. Br.
- Williams, John, F. C. S., adr. Hopkins & Williams, 16 Cross-Street, Hatton-Garden, London.
- Williams, W. Carleton, Owens College, Manchester.
- Willm, Dr. E., chef des travaux chimiques de la faculté de médecine, Boulevard Monte Parnass 82, Paris. [Mähren.]
- Winkelhofer, E., Prof. a. d. landw. Landesmittelschule, Neutitschein.
- Winkler, Dr. Clemens, Prof. an der Bergakademie, Freiberg, Sachs.
- Wischin, Dr. G., care of Hardman, Esqu., Milton, Stoke on Trent.
- Wislicenus, Dr. J., Professor, Universität, Würzburg. [England.]
- Witt, Dr. Otto N., Star Chemical Works, Brentford, London W.
- Witte, Dr. Friedr., Senator, Rostock.
- Wittenstein, Dr. E., adr. Gustav Wittenstein, Barmen.
- Wölz, Adolf, Chemiker, Anilin-Fabrik zu Ludwigshafen a. Rh.
- Wolf, Dr. Alfred, Alizarine & Anthracens Works, Stowage Creek Road, Deptford, London S. E.
- Wolf, Dr. Theodor R., Newark, Delaware.
- Wolff, Dr. Jos., Biberich a. Rhein.
- Wolff, C. E., Assistent a. Chem. Laborator. d. Univers., Würzburg.
- Wolmann, St., Firma Gebr. Glossier, Dampfkesselschmiede, Frankenthal, Bayr. Pfalz.
- Wolters, Dr. W., Striegau.
- Woodcock, Reginald Cowdell, Assistent, Roy. Agricul. College, Cirencester, Gloucester, England.
- Wreden, Dr. Felix, Berginstitut, Qu. 28, St. Petersburg.
- Wright, Dr. C. R. A., Lecturer at St. Marys Hospital, London W.
- Wróblewsky, Dr., technol. Institut, St. Petersburg.
- Wrubl, F., Assistent a. chem. Laborat. der Hochschule für Bodencultur, Laudonstr. 17, Wien VIII.
- Wrzesinski, Stanislaus, J. Brönners Alizarinfabrik, Frankfurt a. M.
- Wunder, Dr. G., Prof., Director an der Kgl. höheren Gewerbeschule, Wunder, Justin, Lauf bei Nürnberg. [Chemnitz.]
- Wurster, Dr. C., 12 Rue Thévenot, Paris.
- Wyss, Dr. Georg, Fabrik chem. Producte, Thann i. E.
- Zaengerle, Professor M., Realschule, München.
- Zanni, Dr. Jos., Stamboul 1 u. 2, Constantinopel.
- Zeidler, Dr. Franz, Retz, Nieder-Oesterreich.

Zeidler, Dr. Othmar, Assistent am Univers.-Laboratorium, Wien.  
 Zerener, Dr. H., Berlinerstr. 1a, Magdeburg.  
 Ziegessar, Hein. v., Baron, Zuckerfabrik, Nordgermersleben bei Al-  
 venleben, Reg.-Bez. Magdeburg.  
 Ziegler, Jacob, Neftenbach bei Winterthur.  
 Ziegler, Dr. J., Feldstrasse 8, Frankfurt a. M.  
 Zierold, Dr. Geo., pr. Adr. J. R. Geigy, Anilinfarben-Fabrik, Basel.  
 Zimmermann, Ferd. Aug., Fin Court, Fenchurch Str. 7., London E. C.  
 Zincke, Dr. Th., Professor, Marburg.  
 Zoeller, Dr. Ph., Professor, Chem. Laborat. d. K. K. Hochschule  
 für Bodencultur, Wien.  
 Zoernig, C., Chemiker, Bensberg bei Cöln.  
 Zorn, Dr. W., Analyt. Laboratorium des Polytechnicum, Zürich.  
 Zotta, Vict. von, Adjunct a. Universitäts-Laboratorium, Prag.  
 Züblin, Julius, Assistent a. Analyt. Laborat. d. Polytechnicum, Zürich.  
 Zulkowsky, K., Prof. d. chem. Technologie a. K. K. Institut zu Brünn.

## 2. Ausserordentliche.

Anderson, Dr. J. H., Ashwelthorpe, Wymoutham, Norfolk.  
 Andreae, Dr. Philipp, Chemiker in K. Michel's Bierbrauerei, Gög-  
 gingen bei Augsburg.  
 Aschenbrandt, H., Chem. Univers.-Laboratorium, Göttingen.  
 Asmus, G. M. R., Haarlemmerstr. 173, Leiden.  
 Au, Ladislaus, Phys.-chem. Laboratorium, Leipzig.  
 Averdarm, Wilh., Stud. chem., Gothmarstr. 7, Göttingen.  
 Bässmann, Rud., pr. Adr. F. Conn, Alexandrinenstr., Schwerin i. M.  
 Bechi, Guido von, Hochgasse 6, Zürich.  
 Becker, Ferdin., Universitäts-Laboratorium, Basel.  
 Bendix, David, Prince Regent Wharf, Victoria Docks, London E.  
 Benjamin, Marcus, 117 East, 70th Str., New-York.  
 Berglund, Dr. Emil, Göteborg, Schweden.  
 Bischoff, Karl, Assistent am chem. Univers.-Laborat., Würzburg.  
 Boasson, J. Boas, Chemiker bei Henriot, Romann & Vignoy, 22 Rue  
 du Bourbonnais, Lyon.  
 Böcking, Eduard, Chem. Laboratorium der Universität, Würzburg.  
 Bötsch, Conrad, Chem. Laboratorium des Polytechnicum, München.  
 Bonhorst, Carl von, Assistent, Instituto industrial, Lissabon.  
 Bonet, Magin, Professor, 24 Calle Cabeza, Madrid.  
 Borchers, Willy, Chem. Univers.-Laborat., Erlangen.  
 Brauner, Bohuslav, Stud. ph., Chem. Univers.-Laborat., Prag.  
 Brautlicht, J., Wendeburg bei Braunschweig.  
 Breuer, Dr. Aug., Chem. Laboratorium, Marburg.  
 Brumme, Dr. Paul, Zackerfabrik Stöbnitz bei Mülcheln, bei Merseburg.

- Bungener, Henry, Meckenheimerstr. 142, Bonn.  
 Burkhardt, Dr. G. A., Pension Palmhof, Oberstrass-Zürich.  
 Calliess, Franz, Chem. Univers.-Laborat., Freiburg i. Br.  
 Caro, Heinr., Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen.  
 Cuno, Ehler, Assistent am Polytechnicum, Hannover.  
 Deckers, P. J., Chem. Univers.-Laborat., Leiden.  
 Denzel, Jul., Uhlandsplatz, Tübingen.  
 Diehl, Dr. Theod., Univers.-Laborat., Zürich.  
 Dornemann, G. W., 190 Rue nationale, Lille.  
 Drevermann, Dr. Aug., Hoerde i. W.  
 Dunin von Wasowicz, Dr. M., Chem. Univers.-Laborat., Lemberg.  
 Eckmann, G., Universitäts-Laboratorium, Upsala.  
 Eickemeyer, Dr. Karl, Assistent an der Gewerbeschule, Barmen.  
 Engström, Dr. N., Alnarp, Åkarp (Schweden).  
 Erzinger, Heinrich, Chem. Fabrik von Frey-Herzog, Aarau.  
 Eugling, Dr. W., Dirigent der agric.-chem. Versuchs-Station des  
 Land. Vorarlberg, Tisis bei Feldkirch.  
 Fileti, Dr. Michele, Vicedirettore del' Laboratorio chim. dell' Uni-  
 versità, via Panisperna, Rom.  
 Fischli, H., Assistent am chem. Laborat. des Polytechnicum, Zürich.  
 Forrer, Karl, pr. Adr. K. Oehler, Anilinfarbenfabr., Offenbach a. M.  
 Gibbs, Wolcott, Professor, Cambridge, Mass.  
 Göring, Dr. R., Grüneburgweg 5, Frankfurt a. M.  
 Götter, Herm., Spittelstr. 25, Carlsruhe.  
 Goldschmidt, S. A., 142 West 21th Str., New-York.  
 Gossmann, Arthur, Meckenheimerstr. 91, Bonn.  
 Graeff, Franz, Chem. Univers.-Laborat., Freiburg i. Br.  
 Greene, Wm. H., 1812 Greenstr., Philadelphia, Pa.  
 Grünling, Friedr., Chem. Univers.-Laborat., Strassburg i. E.  
 Gysin, Hans, pr. Adr. Joh. R. Geigy, Basel.  
 Haas, Gottfried, Domerpfarrg. 4, Würzburg.  
 Hagen, Ingebricht Severin, Physiol. Institut, Christiania.  
 Hall, Dr. Lyman B., John Hopkins University, Baltimore, Md.  
 Hamberger, Paul, Assistent am chem. Univers.-Laborat., Breslau.  
 Harnack, Dr. Erich, Assist. am pharmakol. Instit., Strassburg i. E.  
 Harrow, George, Chem. Univers.-Laboratorium, Würzburg.  
 Hart, Edw., 329 West Biddlestr., Baltimore, Md.  
 Haverbeck, Carl, Chem. Univers.-Laboratorium, Freiburg i. Br.  
 Heiner, Georg, Chem. Univers.-Laboratorium, Erlangen.  
 Heinzelmann, Dr. G., pr. Adr. Wwe. Placet, Rossmarkt 29/30, Stettin.  
 Hennis, Wilh., Günther Wagner's Farbenf., Engelsbosnerdamm 67,  
 Hannover.  
 Hertel, Albert, Stud. chem., Univers.-Laborat., Freiburg i. Br.  
 Herter, Erwin, Assistent am phys.-chem. Laborat., Strassburg i. E.



- Heyden, Friedr. von, Fabrikbesitzer, Leipzigerstr., Villa 6, Dresden.  
 Higgs, Dr. Paget, Woolwich.  
 Hinteregger, Fr., Assistent an der techn. Hochschule Graz.  
 Horsford, E. N., Professor, Cambridge, Mass.  
 Humbert, August, Chemiker bei Arzberger, Schöpfung & Co., Eisenach.  
 Icely, Alexander, Assistent am Univers.-Laborat., Basel.  
 Ihlée, Dr. Ernst, Zuckerfabrik, Wasserleben, Reg.-Bez. Magdeburg.  
 Iles, M. Malvern, Fellow of John Hopkins University, Baltimore, Md.  
 Japp, Dr. Francis R., pr. Adr. Fräul. Joisten, Johanneskreuz, Cöln  
 Chaussee, Bonn.  
 Jawett, Professor F. F., 12 Nishi Kobai Cho., Suruga Dai, Tokio.  
 Jourdan, Friedrich, Chem. Univers.-Laborat., Würzburg.  
 Kallmann, W., Präparator an der K. K. techn. Hochschule, Wien.  
 Kasantzeff, Gabriel, Ekaterinburg, Gouvern. Perm, Russland.  
 Kissling, Rich., Humboldstr. 130, Bremen.  
 Klays, Dr. Albert, Hammerstr. 23, Basel.  
 Klein von Wisenberg, Wilh., Freiherr, Praterstr. 42, Wien.  
 Kletzinsky, Vincenz, Prof. und Landesgerichts-Chemiker, Walther-  
 gasse 7, Wieden — Wien.  
 Knublauch, Dr., Chemiker d. Cölnar Gas- u. Wasserwerke, Ehren-  
 feld bei Cöln.  
 Kodolányi, Victor, Chem. Laborat. des Polytechn., München.  
 Koller, Dr. Theo., Rector der Kgl. Realschule, Aeschaffenburg.  
 König, Heinr., Bahnhofstr. 8b., Leipzig.  
 Königs, Dr. E., Handels-Chemiker, Crefeld.  
 Korschelt, O., Prof. der Chemie an der medic. Schule, Tokio.  
 Kossel, Albert, Assistent am phys.-chem. Laborat., Strassburg i. E.  
 Krausser, G., Chemiker, Stockum bei Düsseldorf.  
 Krecke, Dr. F. W., Chem. Univers.-Laborat., Leiden.  
 Kunz, Johannes, Chemiker, Mathildenstr. 14, Offenbach a. M.  
 Kupferberg, Hugo, Assistent am Univers.-Laborat., Leipzig.  
 Kurdwanowski, B. von, Chemiker, Boleslawiec, Gouv. Kalisch.  
 Kuthe, Dr. E., Biendorf in Anhalt.  
 Landeberg, Ludwig, Chem. Univers.-Laborat., Strassburg i. E.  
 Lange, Conrad, Opladen. [tion, Manchester.  
 Laqui, Georg, Chemist, Anilin Manuf. Co. (Limited) Clifton Junc-  
 Lawrie, Dr. A. D., care of Bradley, Fertilizer & Co., 20 Broad Str.,  
 Lehmann, Arthur, Gewerbeschul-Lehrer, Iserlohn. [Boston, Mass.  
 Lenz, Dr. Wilh., Corps-Stabs-Apotheker, Neustr. 23, Münster i. W.  
 Leube, Dr., Apotheker, Ulm.  
 Leverkus, O., Faulknerstr. 61, Manchester.  
 Libosan, C. A. C., Technol. Assistent am chem. Laborat. d. Athe-  
 naeum illustre, Groeneburgwal, Amsterdam.  
 Lieven, Dr. Oscar, Cement-Fabrik, Podolsk bei Moskau.

- Linkmann, Theod., Phys.-chem. Laborat., Leipzig.  
 Lipp, And., Assistent, Chem. Laborat. des Polytechn., München.  
 Lippert, Dr. Geo, Vorst. d. Ultramarinfab., Schweinfurt-Oberndorf.  
 Lippmann, Edmund v., Zuckerfabr., Nagy Surany, Ungarn.  
 Lischke, Gust., Chem. Univers.-Laboratorium, Würzburg.  
 Love, Ed. G., Assistent, School of Mines, New-York.  
 Mackenzie, Dr. J. J., Dalhousie College, Halifax NS. (Canada).  
 Marx, Herm., Chem. Laboratorium des Polytechnicum, München.  
 Meldola, Raphael, 21 Johnstr., Bedford Row, London.  
 Merz, Wilh., Chem. Laboratorium des Polytechnicum, München.  
 Metzges, Georg, Chem. Laboratorium der Universität, Würzburg.  
 Michel, Alfred, Fabrikbesitzer, Eilenburg.  
 Moe, Fr., Thalstr. 31 I, Hottingen — Zürich.  
 Möslinger, Dr. W., Schweidnitzerstr. 40, Breslau.  
 Morse, Dr. Harmon N., John Hopkins University, Baltimore, Md.  
 Müller, Arthur, Burgstr. 1 III, Leipzig.  
 Nagel, Arno, Chem. Univers.-Laborat., Marburg i. H.  
 Neher, Georg, Chem. Laborat. des Polytechnicum, Zürich.  
 Neurdenburg, Dr. J. J., Gasfabrik, Leiden.  
 Noellner, Alex., Ritterstr. 10 II, Leipzig. [Ohio.  
 Norton, Dr. Sidney A., Prof., Agric. and Mechan. College, Columbus,  
 Notthaft, Dr. J., pr. Adr. Christ. Notthaft, Sandweg 39, Frankfurt a. M.  
 Nuyss, Dr. Thom. C. van, Professor, State University, Bloomington,  
 Offord, James J., Norwich. [Monroe Co., Indiana.  
 Ohlgart, W., Fabrikant, Kehl a. Rh.  
 Ost, Dr. Herm., Universitäts-Laboratorium, Leipzig.  
 Pecile, Dr. Domenico, Professore, Istituto tecnico, Catania (Sicilien).  
 Petalozzi, Max, Laboratoire de la faculté des sciences, Lyon.  
 Petri, Camille, Schwestergasse 15, Strassburg i. E.  
 Pichler, Adolph, Angerstr. 6 II, Göttingen.  
 Planta-Reichanau, Dr. A. von, Gabelsbergerstr. 17 III, München.  
 Plate, Dr. D., Assistent am agric.-chem. Laborat., Kiel.  
 Polia, Alfred, Grossmandelgasse 19, Heidelberg.  
 Ponamoroff, Iwan, Assistent am chem. Laboratorium, Odessa.  
 Poppe, Dr. Fritz, Zeulenroda in Thüringen.  
 Posen, Eduard, Chem. Univers.-Laboratorium, Strassburg i. E.  
 Prella, Albert, Chem. Univers.-Laboratorium, Erlangen.  
 Prins Visser, A. A., Chem. Univers.-Laboratorium, Leiden.  
 Przibylla, Carl, Portland-Cementfabr. „Mercur“, Jatznieck i. Vorp.  
 Rack, G., Chem. Univers.-Laborat., Göttingen.  
 Ray, Orlando Dennis, Norwich, England.  
 Reibenschuh, Dr. Ant. Fr., Professor a. d. Realschule, Graz.  
 Reinhardt, G., stud. chem., Phys.-chem. Laborat. d. Univers., Leipzig.  
 Ricketts, Dr. Pierre de, Professor, School of Mines, New-York.

- Roessiger, Arthur, Leibnitsstr. 18, Leipzig.  
 Romburgh, P. van, Wonkersteeg 8, Leiden.  
 Romeny, J., Hartenstraat 26, Amsterdam.  
 Royle, Thomas, Alizarin Works, Greenford Green, Harrow (Middlesex).  
 Rüdiger, Herm., Magister der Pharmacie, Stadlau bei Wien.  
 Rudzinski-Rudno, Ed. v., Chem. Laborat. d. Univers., Würzburg.  
 Sachtler, Hermann, Chem. Laborat. der Universität, Würzburg.  
 Salathé, F., Assistent am chem. Laborat. des Polytechn. (Chemiegebäude), Zürich.  
 Sandow, Dr. Ernst, Besitzer der Hansa-Apotheke und vereideter Handels-Chemiker, Hamburg.  
 Schack-Sommer, Dr. G., The Newcastle Chem. Works (Limited) Newcastle on Tyne.  
 Schaertlin, Gottfried, Cand. ph., Hinterer Burgweg 4, Basel.  
 Schindler, Martin, Chem. Laborat. des Polytechnicum, Zürich.  
 Schlieper, Oscar, Chem. Univers.-Laboratorium, Strassburg i. E.  
 Schmidt, Dr. Gust., Hôtel Phönix, Fluntern — Zürich.  
 Schmidt, Walter, Tauchaerstr. 6b., Leipzig.  
 Schnapp, Dr. Heinr., Calcar, Rheinprovinz.  
 Schnutz, Theod., Chem. Univers.-Laborat., Freiburg i. Br.  
 Schober, Dr. J. B., Realschule, Amberg.  
 Schöller, Rich., pr. Adr. L. Baker, 15 Windsor Road, Denmark Hill, [London SE].  
 Schreiner, Lud., Stud., Univ.-Laborat., Tübingen. [London SE].  
 Schröder, Dr. Georg, Univers. Laboratorium, Basel.  
 Schrötter, Hugo, Chem. Univers.-Laboratorium, Wien.  
 Schultze, Dr. Hugo, Prof. u. Director der landw. Versuchs-Station,  
 Schulz, Rudolf, Chem. Univ.-Laborat., Würzburg. [Braunschweig].  
 Schwab, L. C., Assistent a. chem. Laborat. des Athenaeum illustre, Groeneburgwal, Amsterdam.  
 Schwarz, Dr. H., Professor an der techn. Hochschule, Graz.  
 Seidel, G., stud. chem., Phys.-chem. Laborat. der Univers., Leipzig.  
 Seidel, Max, Fabrik-Director, Worms a. R.  
 Senff, Oswald, Calbe a. d. Milde (Altmark).  
 Sesemann, Fräul. Lydia, Dr. ph., Phys.-chem. Univ.-Laborat., Leipzig.  
 Seubert, Carl, Assistent am Chem. Laborat. des Polytech., Carlsruhe.  
 Siepman, Heinrich, Chem. Univers.-Laborat., Freiburg i. B.  
 Smith, Dr. Edgar F., Assist. a. Chem. Labor. d. Univ. Philadelphia, Pa.  
 Sonne, Wilh., Chem. Laborat. der Univers., Würzburg.  
 Spiess, G., Secret. der Kais. Leopold. Carol. Deutsch. Akad. der Natursteimmig, Rad., Buttermarkt 15, Danzig. [forscher, Dresden].  
 Stevens, Frederic Rob., Royal College of Engineers, London.  
 Stiefel, H. C., Chem. Laboratorium, Wiesbaden.  
 Stromeyer, Aug., Chem. Univers.-Laboratorium, Göttingen.  
 Sutton, Francis, Norwich, England.

Tatarinoff, Dr. Paul, Chem. Laborat. des Polytechnic., München.  
 Thanisch, Dr. H., Friedrichstr. 2, Coblenz.  
 Traun, Dr. H., Marienthal bei Wandsbeck i. Holstein.  
 Typkociner, Heindr., Wilhelmstr. 2, Tübingen.  
 Valente, Dr. L., Istituto chimico, Via Panisperna, Rom.  
 Ventura, C., Analyt. Laborat. des Polyt., Oberstass-Zürich.  
 Vischer, S., Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen.  
 Völker, Dr. O., Salzstr. 23 a I. rechts, München.  
 Voorhees, Herm., Rensselaer Polytechn., Troy, New-York.  
 Waddell, Dr. H., Norwich (Tombland), Engl.  
 Wagner, Dr. Rich., Assistent am agric.-chem. Laborat., Kiel.  
 Weidel, Dr. Hugo, I. Chem. Univers.-Laborat., Währingerstr. 10,  
 Weiss, Dr., Apotheker; Ludwigshafen a. R. [Wien IX.  
 Weiss, Bernhard, Chem. Univers.-Laborat., Freiburg i. Br.  
 Wells, James, S. C., Assistent, School of Mines, New-York.  
 Werner, E., Universitäts-Laboratorium, Odessa.  
 Widmann, Dr. O., Univers.-Laboratorium, Upsala.  
 Winther, Dr. A., Wellingore, Grantham, Engl.  
 Wischnegradsky, Alexis, Chem. Laborat. d. Univ., St. Petersburg.  
 Wittlinger, Dr. C., Speyer. [Institut, München.  
 Wolffhügel, Dr. Gust., Privat-Dozent und I. Assistent am hygien.  
 Wolkenhaar, Dr. Otto, Apotheker, Leer in Ostfriesland.  
 Zander, Otto, Neustrelitz.  
 Zeitschel, Dr. Emil, Marburg i. H.  
 Zirnité, Dr. Georg, Landw. Versuchs-Station, Altmorschen.

Zusammenstellung.

A. Ehren-Mitglieder . . . . .	15
B. Einheimische Mitglieder:	
1) ordentliche . . . . .	159
2) ausserordentliche . . . . .	29
C. Auswärtige Mitglieder:	
1) ordentliche . . . . .	1310
2) ausserordentliche . . . . .	213

1727.

Die HH. Mitglieder werden höflichst ersucht, alle Adressen-Veränderungen unmittelbar der Verlagsbuchhandlung (Ferd. Dümmler, Charlottenstr. 77, Berlin SW.) anzuzeigen, damit keine Unregelmässigkeiten in der Versendung der „Berichte“ vorkommen.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

»  
8  
II

# Verzeichniss

der Schriften, welche die Bibliothek der Deutschen chemischen Gesellschaft im Jahre 1877 durch Schenkung, Tausch und Kauf erhalten hat;

zugleich

## Katalog No. IV.

[(V.) vom Verfasser; (T.) Tausch; (G.) Geschenk; (K.) Kauf]

### I. Periodisch erscheinende Schriften.

Kat.-Nummer.

1. Allgemeine Chemikerzeitung, No. 1 bis 52. (G.)
2. American Chemist, vol. VII, No. 3, 5 bis 9. (T.)
3. Archiv der Pharmacie, Bd. VI, Heft 6 (Deobr. 1876) bis Bd. VIII, Heft 5 (Novbr. 1877). (T.)
4. Archives des sciences physiques et naturelles, Genève, No. 228 bis 288. (T.)
5. Atti della R. Accademia dei Lincei. Transunti. Anno CCLXXIV, vol. I, Fasc. 1—7. (T.)
6. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft. Bd. IX.
7. Berichte über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. B. Bd. VII, Heft 1. (T.)
8. Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St. Pétersbourg, t. XXII, No. 3 bis t. XXIV, No. 3. (T.)
9. Bulletin de l'Académie Royale de Belgique, t. 42, No. 9, t. 43, No. 8. (T.)
10. Bulletin de la Société chimique de Paris, t. XXVI, No. 12 bis t. XXVIII No. 12. (T.)
11. Bulletin de la Société industrielle de Rouen, 4<sup>e</sup> année, No. 6 bis 5<sup>e</sup> année, No. 5. (T.)
12. Centralblatt für Agriculturchemie, Jahrgang V, Heft 11, bis Jahrgang VI, Heft 10. (T.)
13. Chemical News, No. 910 bis 948. (T.)
14. Chemisches Centralblatt, Jahrg. 1876, No. 50, bis Jahrg. 1877, No. 49. (T.)
15. Comptes rendus de l'Académie des sciences, Paris, t. 83, No. 23 bis t. 85, No. 25. (K.)
16. Deutsche Industriezeitung, Jahrg. 1876, No. 50, bis Jahrg. 1877, No. 49. (T.)
17. Dingler's polytechnisches Journal, Bd. 222, Heft 5 bis Bd. 226, Heft 4. (K.)
18. Gazzetta chimica Italiana, Anno VII, Fasc. 1 bis X. (T.)
19. Jahrbuch der K. K. geologischen Reichsanstalt zu Wien, Bd. XXVI, No. 3 bis Bd. XXVII, No. 2. (T.)
20. Jahresbericht der chemischen Technologie von Wagner. Jahrg. 1875, 1876. (T.)

## Kat.-Nummer.

21. Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M., Jahrgang 1876/76. (T.)
22. Jahresbericht der Lese- und Redehalle der deutschen Studenten zu Prag, Jahrg. 1876/77. (T.)
23. Jahresbericht des Lesevereins der deutschen Studenten Wiens. Jahrgang 1876/76, 1876/77. (T.)
24. Journal der Russischen chemischen Gesellschaft (in russischer Sprache) Bd. VIII, No. 8, bis Bd. IX, No. 8. (T.)
25. Journal of the Chemical Society, Jahrg. 1876, Decbr. bis Jahrg. 1877, Novbr. (T.)
26. Journal für praktische Chemie, Bd. XIV, No. 9 bis Bd. XV No. 18. (T.)
27. Landwirtschaftliche Jahrbücher, Bd. V, VI, Heft 2. (T.)
28. Liebig's Annalen der Chemie, Bd. 184—189, Heft 8. (T.)
29. Maandblad voor Natuurwetenschappen, 7. Jaarg., No. 4, -bis 8. Jaarg., No. 1. (T.)
30. Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft zu Bern, No. 906—922. (T.)
31. Monatsberichte der Königl. Academie der Wissenschaften zu Berlin, 1876, Septbr., bis 1877, Aug. (T.)
32. Moniteur scientifique, Jahrg. 1877, t. VII. (T.)
33. Naturforscher, der. Jahrg. IX, Heft 12, bis Jahrg. X, No. 50. (G.)
34. Organ des Centralvereins für Rübenzucker-Industrie, Jahrg. 1877, Bd. XV, Heft 1 bis 11. Nebst Beilagen: Der Marktbericht und der Rathgeber im Feld, Stall und Haus. (T.)
35. Polytechnisches Notizblatt, von R. Böttger, Jahrg. 1876, No. 24, bis Jahrg. 1877, No. 21. (G.)
36. Proceedings of the Literary and Philosophical Society of Manchester, vol. XIII, XIV, XV. (T.)
37. Proceedings of the Philosophical Society of Glasgow, vol. X, No. 2. (T.)
38. Revue scientifique, 6. année, No. 25, bis 7. année, No. 24. (T.)
39. Sitzungsberichte der Königl. Bayrischen Akademie der Wissenschaften zu München, Jahrg. 1876, Heft 2, bis Jahrg. 1877, Heft 1. (T.)
40. Verhandlungen der K. K. geologischen Reichsanstalt, Jahrg. 1876, No. 18, bis Jahrg. 1877, No. 14. (T.)
41. Verhandlungen des Vereins für Beförderung des Gewerbefleißes, Jahrg. 1877, Heft 1 bis 9. (T.)
42. Verhandlungen der Schweizerischen naturforschenden Gesellschaft, Jahrg. 1876/76. (T.)
43. Zeitschrift für analytische Chemie, Jahrg. XV, Heft 4, bis Jahrg. XVI, Heft 8. (T.)

## II. Lehrbücher und grössere Werke.

180. Alexeyeff, S. Organische Chemie. Kiew 1877. (In russischer Sprache). (V.)
125. Auerbach, G. Anthracene, its constitution, properties, manufacture and derivatives. Translated and edited by W. Crookes. London 1877.
- 87c. Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehnts. Herausgegeben von A. W. Hofmann. III. Lieferung. Braunschweig 1877. (G.)
185. Bericht über die Ausstellung wissenschaftlicher Apparate im South Kensington-Museum zu London 1876. Zugleich vollständiger und beschreibender Katalog der Ausstellung. Mit Holzschnitten. Im Auftrage des K. Grossbritanischen Erziehungsraths zusammengestellt von Dr. Rud. Biedermann. London 1877. (G.)

## Kat.-Nummer.

26. Fehling, H. v. Neues Handwörterbuch der Chemie, Bd. II, Lieferung 10 und 11 (28 und 24). Braunschweig 1877. (V.)
- 20g. Gmelin-Kraut. Handbuch der Chemie. Anorgan. Chemie, II. Bd. 2. Abtheilung, 1. und 2. Lieferung von S. M. Jürgensen. Heidelberg 1876. Für die Jahre 1869—1878. (V.)
- 120b. Heumann, K. Anleitung zum Experimentiren bei Vorlesungen über anorganische Chemie. 2. Lieferung. Braunschweig 1877. (V.)
- 105b. Kerl, B. Repertorium der technischen Literatur. 2. Lieferung. Jahrgang 1875. Leipzig 1876.
192. Leçons de Chimie professées en 1864 et 1875. Paris 1866. (Von Herrn Scheibler.)
129. Lorscheid. Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Aufl. Freiburg 1877. (G.)
186. Menschutkin, N. Analytische Chemie für den Gebrauch im Laboratorium und für das Selbststudium. Deutsche Ausgabe von O. Bach. Leipzig 1877. (G.)
187. Orth, A. Rüdersdorf und Umgegend. Auf geognostischer Grundlage agronomisch bearbeitet. Aus: Abhandlungen zur geologischen Specialkarte von Preussen und den Thüringischen Staaten. Berlin 1877. (V.)
128. Peyster Ricketts, Pierre de. Notes on Assaying and Assay Schemes. New-York 1876. (V.)
184. Roscoe und Schorlemmer. Ausführliches Lehrbuch der Chemie, I. Bd. Nichtmetalle. Braunschweig 1877. (V.)
137. Sell, E. Grundzüge der modernen Chemie, I. Bd. Anorganische Chemie, 3. Auflage. Berlin 1877.
181. Stahli, D. D. Georgii Ernestii. Fundamenta Chymiae dogmaticae et experimentalis etc. Partes III. Annexus est Tractatus Isaaci Hollandi de salibus et oleis metallorum. Ed. secunda. Norimbergae MDCCXLVI. (Von Herrn Scheibler.)
126. Vierthaler, Aug. Trattato completo di Mercologia tecnica. 2 vol. Torino 1875. (V.)
183. Vogel, H. W. Praktische Spectralanalyse Irdischer Stoffe. Nördlingen 1877. (V.)
188. Winkler, Cl. Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industrie-Gase. II. Abtheilung. Quantitative Analyse. 1. Lieferung. Freiberg 1877. (V.)
- 73c. Wislicenus, Joh. Strecker's kurzes Lehrbuch der organischen Chemie.

## III. Kürzere Abhandlungen, Monographien u. s. w.

289. Ahrens, W. Der Kohlenstoff in seinen verschiedenen allotropischen Modificationen und seinem Kreislauf in der organischen Natur. Aus: Jahresbericht über die Realschule Osterode, Osterode a. H. 1875. (V.)
840. Arata, Pedro N. Contribucion al estudio del Tanino de la Yerba Mate, Ilex Paraguensis. Buenos Aires 1877. (V.)
815. Arzruni, A. Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Brechungs-Exponenten der natürlichen Sulfate des Barium, Strontium und Blei. Sep.-Abdr. (V.)
299. Atterberg, Alb. Om fosforpentaklorids inverkan på nitrostate natriumföreningar. Sep.-Abdr. (V.)
800. — Om Metallcybernas ferrocyanföreningar. Sep.-Abdr. (V.)
801. — Om produkterna vid klor inverkan på nitrostate och några derivater af desamma. Sep.-Abdr. (V.)
879. — und Widmann, Osk. Ueber das Gamma-Dichlornaphtalin und seine Derivate. Upsala 1877. (V.)
817. Austen, P. T. On some derivatives of Diphenylamine. Sep.-Abdr. (V.)
818. — On Dinitroperadibrombensols and Derivatives. Sep.-Abdr. (V.)





## Kat.-Nummer.

867. Bässler, P. Ueber die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumcyanid. Inaug.-Diss. Leipzig 1877. (V.)
868. Bolton, H. Carrington. Application of Organic acids to the Examination of Minerals. New-York 1877. Sep.-Abdr. (V.)
821. Bornemann, W. Ueber Chlorjod, Bromjod, Chlorbrom und deren Verhalten gegen Wasser. Inaug.-Diss. Tübingen 1877. (V.)
872. Boutlerow, A. Sur l'isodibutylène, l'une des variétés isomériques de l'octylène. Sep.-Abdr. (V.)
841. Cech, C. O. Phenol, Thymol und Salicylsäure als Heilmittel der Brutpest der Bienen. Heidelberg 1877. (V.)
842. — Die chemische Industrie in Kroatien, Slavonien und Dalmatien. Sep.-Abdr. (V.)
848. — Die Eisenhüttenwerke, Metallwerke und chemischen Industrien der österreichischen Staatsbahn im Banats. Sep.-Abdr. (V.)
846. — Studien über quantitative Bestimmungsmethoden der Gerbsäure. Inaug.-Diss. Giessen 1867. (V.)
847. — Ueber eine färbende Eigenschaft der Viridin säure. Sep.-Abdr. (V.)
848. — Beiträge zur Kenntnis des Chloralhydrats. Sep.-Abdr. (V.)
849. — Das Chloralcyanidcyanat und die Amide des Chlorals. Sep.-Abdr. (V.)
850. — Das Trichloralcyanid, ein neues Cyanid des Chlorals. Sep.-Abdr. (V.)
851. — Digestionsofen, Apparat zum Erhitzen von Substanzen in zugeschmolzenen Glasröhren unter erhöhtem Druck für analytische und synthetische Operationen. Sep.-Abdr. (V.)
370. — Die internationale Ausstellung wissenschaftlicher Apparate zu London. Mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Gruppe. Heidelberg 1878. (V.)
889. Christiani, A. Ueber irreciproke Leitung elektrischer Ströme, nebst einem Excurse, das Potential zweier Spiralen. Berlin 1876. (V.)
298. Cleve, P. T. Om  $\alpha$ -Nitronaftalinsulfonsyra och dess derivater. Sep.-Abdr. (V.)
294. — Om Sulfonafalid. Sep.-Abdr. (V.)
296. — och Jublin-Dannefelt, H. Om inverkan af fosforpentaklorid på  $\beta$ -naftol. Sep.-Abdr. (V.)
882. Cooke, Josiah P. Contributions from the Chemical Laboratory of Harvard College. Cambridge 1877. (V.)
298. Ekelund, Axel. Om bestämmande af nickel i nickelhaltig magnetisk. Sep.-Abdr. (V.)
816. Fileti, Michele. Tavole di Analisi chimica qualitativa. Roma 1877. (V.)
866. Göring, Th. Ueber die Parabrommetasulfophenylpropionsäure und die Metasulfophenylpropionsäure. Inaug.-Diss. München 1877. (V.)
854. Goppelsröder, Fréd. Sur la réduction du noir d'aniline et sur son changement en colorant fluorescent. Mulhouse 1877. (V.)
855. — Sur l'analyse des vins. Mulhouse 1877. (V.)
876. Hammarsten, Olof. Zur Kenntnis des Caseins und der Wirkung des Labferments. Upsala 1877. (V.)
888. Jolin, Severin. Ueber einige Bromderivate des Naphtalins. Upsala 1877. (V.)
887. Klobukowski, Wlad. Pet. Ueber die Constitution der Rußgallussäure und über einige Derivate. — Zur Kenntnis des Azonaphtalins. Inaug.-Diss. Berlin 1877. (V.)
886. Köhler, Hippolyt. Ueber einige Derivate des Phosphenylchlorids und des Monophenylphospins. Inaug.-Diss. Tübingen 1877. (V.)
334. L., C. Kurze Bemerkungen zum Entwurf eines deutschen Patentgesetzes. Berlin 1877. (Von Hru. Liebermann.)
869. Landauer, J. Systematischer Gang der Isthrohr-Analysen. Wiesbaden 1877. (V.)
288. Lenz, L. Das Wasser in industrieller und gemeinnütziger Beziehung. Sammlung gemeinnütziger Vorträge. Nr. 28. (V.)

## Kat.-Nummer.

284. Lenz, J. Ueber Düngung u. Düngstoffe. Samml. gemeinn. Vortr. Nr. 28. (V.)  
 285. — Die Ventilation unserer Wohnungen. Samml. gemeinn. Vortr. Nr. 32. (V.)  
 271. — Die Heizung unserer Wohnungen. Sep.-Abdr. (V.)  
 266. Marignac, C. Sur les Equivalents chimiques et les poids atomiques comme base d'un système de notation. Sep.-Abdr. (V.)  
 218. Meyer, P. J. Ueber das Glyccoll und seine Derivate. Inaug.-Diss. Berlin 1877. (V.)  
 274. Mixter, W. G. On Ethylidenargentamine-Ethylidenammonium Nitrate. Sep.-Abdr. (V.)  
 333. Modderman, R. S. Tjaden. Bedenkingen tegen de valentie-leer. Sep.-Abdr. (V.)  
 290. Nicholson, Fr. Catalogue of the Books in the Library of the Manchester Literary and Philosophical Society. Manchester 1876. (V.)  
 286. Oppenheim, A. Allgemeiner Ueberblick über die internationale Ausstellung für Gesundheitspflege und Rettungswesen zu Brüssel. Sep.-Abdr. Braunschweig 1877. (V.)  
 202. Pettersson, O., och Ekman, G. Om selens atomvigt. Sep.-Abdr. (V.)  
 276. Precht, Heinr. Untersuchungen über Derivate des Acetessigäthers und der Dehydracetsäure. Inaug.-Diss. Hannover 1877.  
 219. Prentice, W. P. Argument in a case of adulteration of millo. New-York 1877. (V.)  
 252. Ritthausen, H. Die Eiweisskörper der Pflanzensamen. Sep.-Abdr. (V.)  
 222. Roster, Giorgia. Note mineralogiche su l'isola d'Elba. Parte 1<sup>a</sup>. Roma 1876. (V.)  
 245. Schering, E., und Holtz, J. F. Letztes Wort in der Streitfrage über das Kolbe'sche Salicylsäurepatent. Berlin 1877. (V.)  
 291. Schiff, Ugo. Empirismo e Metodo nella applicazione della Chimica alle scienze naturali e biologiche. Torino 1877. (V.)  
 280. Schmidt, C. Hydrologische Untersuchungen. Sep.-Abdr. (V.)  
 281. — und Dohrandt, F. Wassermenge und Suspensionsschlamm des Amudarja in seinem Unterlaufe. St. Petersburg 1877. Sep.-Abdr. (V.)  
 292. Schumann, Otto. Ueber die Affinität des Schwefels und des Sauerstoffs zu den Metallen. Inaug.-Diss. Tübingen 1877. (V.)  
 255. Schultz, R. Ueber die Dichlorbenzoesäure und einige Derivate des Trichlortoluols. Inaug.-Diss. Tübingen 1877. (V.)  
 220. Seegen, J., und Kratschmer. Beitrag zur Kenntnis der saccharificirenden Fermente. Sep.-Abdr. Bonn 1877. (V.)  
 278. Satschenow, J. Ueber die Absorption der Kohlensäure durch Salzlösungen. Sep.-Abdr. (V.)  
 286. Smith, J. Lawrence. Researches on the solid Carbon Compounds in Meteorites. Sep.-Abdr. (V.)  
 287. — Arragonite on the surface of a meteoric Iron and a new mineral, Daubréelita. Sep.-Abdr. (V.)  
 244. Tigerstedt, Rob., und Gadolin, Johann. Ett Bidrag till de induktiva Vetenskapernas Historia i Finland. Helsingfors 1877. (V.)  
 284. Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für öffentliche Gesundheitspflege. Sep.-Abdr. (V. Hr. Dr. Tiemann.)  
 203. Vierthaler, Aug. Cennistorici sull' illuminazione. Sep.-Abdr. (V.)  
 204. — Infezione e mezzi disinfettanti. Sep.-Abdr. (V.)  
 205. — Sulle attuali cognizioni chimiche del mare Adriatico. Sep.-Abdr. (V.)  
 206. — Discorso sopra lavori interessanti di Chimica nel 1874. (V.)  
 207. — Ricordi sull' Idrogeno. Sep.-Abdr. (V.)  
 208. — La collezione di oggetti d'esportazione in Rangoon.  
 209. — Comunicazioni dal laboratorio chimico dell' J. R. Accademia di commercio e di nautica. Sep.-Abdr. (V.)  
 210. — Cinnabro dai contorni di Laasa. Sep.-Abdr. (V.)  
 211. — Un interessante deposito di sale commune lungo la costa della Barberia. Sep.-Abdr. (V.)

## Kat.-Nummer.

812. **Vierthaler, Aug.** La composizione delle faughiglie marine di Trieste.
885. **Vogel, Edw.** Nature of the Physical Forces. San Francisco 1877. (V.)
296. **Widmann, Oskar.** Om en ny syntes af alizarin och om rufigallus-syrans konstitution. Sep.-Abdr. (V.)
297. — Ett bidrag till kännedomen om kondroitens sammansättning. Sep.-Abdr. (V.)
878. — Om Naftalins Klorföreningar. Akademisk Afhandling. Upsala 1877. (V.)
888. **Wischnegradsky, A.** Ueber verschiedene Amylene und Amylalkohole. St. Petersburg 1877. (V.)
858. **Wyss, G.** Beiträge zur Kenntniss des Glyoxalins. Inaug.-Diss.- Zürich 1877. (V.)
814. **Zwick, H.** Das Wasserglas, seine Natur und seine Bedeutung für die Industrie und Technik. Zürich 1877. (V.)